



# Contribution à l'étude du transport d'énergie dans la matière condensée : phonons, électrons et photons

Benoit Latour

## ► To cite this version:

Benoit Latour. Contribution à l'étude du transport d'énergie dans la matière condensée : phonons, électrons et photons. Autre. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLC014 . tel-01244637

**HAL Id: tel-01244637**

**<https://theses.hal.science/tel-01244637>**

Submitted on 16 Dec 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ  
PARIS-SACLAY,**  
**préparée à CentraleSupélec.**

ÉCOLE DOCTORALE N°579

Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences.

Spécialité de doctorat: Énergétique.

Présentée par

**M. Benoit Latour**

Contribution à l'étude du transport d'énergie dans la matière condensée:  
phonons, électrons et photons.

**Thèse soutenue à Châtenay-Malabry, le 04 décembre 2015.**

**Composition du jury:**

M. Joulain Karl	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Kazan Michel	Maître de conférence, American University of Beirut	Rapporteur
M. Antoni Thomas	Maître de conférence, CentraleSupélec	Examineur
Mme. Lampin Évelyne	Chargée de recherche, Université de Lille	Examinatrice
M. Perrin Bernard	Directeur de recherche, Université Pierre-et-Marie-Curie	Président du jury
M. Volz Sebastian	Directeur de recherche, CentraleSupélec	Directeur de thèse
M. Chalopin Yann	Chargée de recherche, CentraleSupélec	Co-directeur de thèse
Mme. Sauvage Rose-Marie	Responsable du domaine Nanotechnologies, D.G.A.	Invitée

Laboratoire d'Énergétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion  
CNRS, CentraleSupélec.



# Remerciements

L'aboutissement de cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide de nombreuses personnes qui m'ont soutenu durant ces trois années.

Je tiens à remercier en premier lieu Yann Chalopin de m'avoir accompagné durant ces trois années et demie. Bien plus qu'un encadrant, tu as été mon mentor et un modèle pour moi. Tu as toujours été disponible quand j'avais besoin de tes conseils, quelque soient les occupations qui t'assaillaient. Nos longues discussions m'ont vraiment permis de progresser, autant sur le plan scientifique que personnel. Je me souviendrais à vie de nos longues sessions de code et de débogage sur le thermostat quantique.

Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance à Sebastian Volz. Merci de m'avoir aussi bien accueilli dans ton équipe et de m'avoir fait confiance. Je retiens les précieux conseils que tu m'as prodigués tout au long de la thèse afin de répondre aux nombreuses questions que je me posais sur le monde de la recherche. Ton calme à toute épreuve m'a permis de vivre ces trois années avec beaucoup de sérénité.

Je tiens à chaleureusement remercier Karl Joulain et Michel Kazan d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mes travaux de thèse et à mes examinateurs, Thomas Antoni, Évelyne Lampin et Bernard Perrin, d'avoir fait parti de mon jury. J'ai vraiment apprécié les échanges que nous avons eu pendant et après la soutenance, ce qui m'a aidé à prendre du recul sur mon sujet de thèse.

Ce travail a nécessité les ressources de calcul du mésocentre du campus de Châtenay-Malabry de l'École CentraleSupélec. Je tiens à chaleureusement remercier l'ensemble de l'équipe en charge d'Igloo pour leur travail, leur gentillesse et leur disponibilité. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Matthieu Boileau pour son dévouement sans faille, toujours prêt à nous aider en cas de besoin. Je tiens également à remercier Sébastien Turgis pour son aide et sa gentillesse.

Un grand merci également à toutes les personnes de l'administration qui m'ont aidé dans mes démarches: au laboratoire EM2C, Nathalie Rodrigues, Noë Lavaud, Brigitte Llobel, Anne-Cécile Aïach, Adrien Nusca et à l'école doctorale Catherine Lhopital et Emmanuelle Coplo.

Mais cette thèse n'a pas été seulement un travail de recherche. J'ai eu la chance de pouvoir enseigner dans des cours très variés, allant de l'expérimental au numérique. Ces expériences ont été vraiment enrichissantes et c'est pour cette



raison que je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Gloria Foulet, Pierre-Eymeric Janolin et Hichem Dammak pour m'avoir accueilli et intégrer au sein de leurs équipes pédagogiques.

Ces trois années ne se résument heureusement pas qu'à des moments de doute et de questions existentielles. C'est aussi beaucoup de moments de partage et de bonheur avec les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer.

Je commence ces remerciements plus personnels avec mes co-bureaux, Jordane Soussi, Chaï Koren et Wafa Bendhaou. Tellement de bons moments passés en votre compagnie, ça serait dur d'en retenir un seul... Je suis heureux d'avoir partagé ces innombrables heures en votre compagnie, j'en garderai des souvenirs à vie.

Merci également à l'ensemble des membres du groupe nanothermique avec qui j'ai passé d'excellents moments, que ce soit au laboratoire, en conférence ou lors de nos nombreux "group eating". Merci à Thomas Antoni, Jérôme Saint-Martin, Yuriy Kosevich, Kostas Termentzidis, (El loco) José Ordonez, Shenghong Ju, (The crazy) Yuxiang Ni, Shiyun Xiong, Aymeric Ramière, Laurent Tranchant, Kimmo Sääskilathi, Kyle Horne, Juliana Jaramillo, Wassim Kassem, Haoxue Han, Sergei Gluchko, le grand chef Lantao Yu, Yunhui Wu et Brice Davier.

Je passe maintenant à toutes les personnes avec lesquelles j'ai partagé mes vendredis midi, je ne ferai pas de liste cette fois, il y a bien trop de monde à citer. Un grand merci surtout aux trois bigs guys, Adrien Lemal, Marien Simeni Simeni et Nicolas Dumont, d'avoir organisé avec autant de passion nos rendez-vous sportifs. C'était un grand plaisir de passer ces moments avec vous tous.

Je remercie également l'ensemble des membres du laboratoire EM2C avec qui j'ai passé ces trois très belles années.

Je tiens enfin à remercier ma femme, mes parents et ma belle famille de m'avoir soutenu et encouragé durant toutes ces années d'étude. Merci à toi François de m'avoir donné accès à des choses que je pensais impossibles. Un grand merci également à vous deux, Sylvie et Ombeline, d'avoir traqué sans relâche les fautes d'orthographe de ce manuscrit.

# Résumé

Nous avons étudié durant cette thèse les transferts de chaleur mettant en jeu différents types de porteur d'énergie - phonons, électrons et photons - dans des matériaux nanostructurés. À ces échelles, les lois régissant les phénomènes physiques sont différentes des lois macroscopiques. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux outils pour étudier ces nouveaux mécanismes. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés ondulatoires des phonons thermiques. Nous avons ainsi développé une théorie pour quantifier leur cohérence temporelle et spatiale. Dans une seconde partie, nous nous sommes tournés vers la thermo-plasmonique, c'est-à-dire vers le chauffage par absorption de lumière d'un métal et la redistribution de l'énergie au réseau cristallin par interactions électron-phonon. Dans une dernière partie, nous avons porté notre étude sur la possibilité d'inclure les effets quantiques dans la Dynamique Moléculaire, ouvrant ainsi l'accès aux propriétés thermiques de nanomatériaux aux basses températures.



# Abstract

Energy transport at the nanoscale involves different types of carriers - phonon, electron and photon. Their spatial confinement in nanostructured materials implies the invalidation of the macroscopic laws of heat transfer. Therefore, new mechanisms arise and lead to novel thermal properties. This manuscript is devoted to the study of phonon transport in nanomaterials as well as the dissipation processes involving photon-electron and electron-phonon interactions. It is divided in three independent parts. We have first investigated the wave properties of thermal phonons. We have developed a theory to quantitatively assess the coherence of these carriers. Then, we have addressed the coupling between plasmonics and phonon transport in metallic materials. The objective is to quantify how the heat generated by the absorption of an electromagnetic energy will impact the surrounding medium. In the last part, we have included the Bose-Einstein quantum statistics in Molecular Dynamics simulations in order to compute thermal properties of nanomaterials at low temperatures.



# Contents

<b>Résumé</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction aux calculs des propriétés thermiques de nano-matériaux par Dynamique Moléculaire</b>	<b>3</b>
1.1 Transferts thermiques à l'échelle nanométrique . . . . .	5
1.2 Introduction à la Physique des phonons . . . . .	12
1.3 Étude des propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire . .	25
1.4 Conclusion . . . . .	48
<b>I Définition et étude de la cohérence des phonons thermiques</b>	<b>51</b>
<b>2 Définition de la longueur de cohérence temporelle et spatiale des phonons thermiques</b>	<b>59</b>
2.1 Introduction . . . . .	60
2.2 Théorie de la cohérence des phonons . . . . .	61
2.3 Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les matériaux massifs . . . . .	71
2.4 Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les super-réseaux . . . . .	77
2.5 Conclusion et perspectives . . . . .	85
<b>3 Transport de phonons dans les super-réseaux</b>	<b>87</b>
3.1 Introduction au transport des phonons dans les super-réseaux .	88
3.2 Transport de phonons cohérent et incohérent dans les super-réseaux	91
3.3 Lien entre le minimum de conductivité thermique et la longueur de cohérence spatiale . . . . .	93
3.4 Minimum de conductivité thermique dans les super-réseaux . .	111
3.5 Conclusion et perspectives . . . . .	117

<b>II Étude du couplage rayonnement-conduction à l'échelle nanométrique</b>	<b>119</b>
<b>4 Couplage électron-phonon par Dynamique Moléculaire Électronique</b>	<b>139</b>
4.1 Dynamique Moléculaire <i>ab-initio</i> . . . . .	140
4.2 Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde Gaussiens . . . . .	146
4.3 Densités d'états électronique et phononique de cristaux massifs . . . . .	151
4.4 Optimisation des paramètres de potentiel de Pauli par algorithme génétique . . . . .	167
4.5 Conclusion et perspectives . . . . .	175
<b>5 Couplage de la méthode des différences finies dans le domaine temporel avec la Dynamique Moléculaire</b>	<b>177</b>
5.1 Contexte et objectifs . . . . .	178
5.2 Puissance électromagnétique absorbée . . . . .	184
5.3 Évolution de la température des phonons par un modèle à deux températures . . . . .	197
5.4 Transition de phase par Dynamique Moléculaire . . . . .	204
5.5 Conclusions et perspectives . . . . .	210
<b>III Prise en compte de la statistique quantique de Bose-Einstein dans la Dynamique Moléculaire</b>	<b>213</b>
<b>6 Présentation de la méthode du thermostat quantique</b>	<b>217</b>
6.1 Oscillateur harmonique et statistique quantique de Bose-Einstein . . . . .	218
6.2 Méthodes existantes pour prendre en compte la statistique quantique de Bose-Einstein . . . . .	223
6.3 Implémentation du thermostat quantique . . . . .	228
6.4 Validation de l'algorithme du thermostat quantique . . . . .	231
6.5 Conclusion . . . . .	238
<b>7 Thermostat quantique et Dynamique Moléculaire à basse température</b>	<b>241</b>
7.1 Conductivité thermique et thermostat quantique . . . . .	242
7.2 Transition de phase des systèmes biologiques par Dynamique Moléculaire . . . . .	252
7.3 Conclusion et perspectives . . . . .	264
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>267</b>
<b>A Présentation des potentiels interatomiques</b>	<b>271</b>
A.1 Le potentiel harmonique et potentiel de Morse . . . . .	272
A.2 Le potentiel de Lennard-Jones . . . . .	274

A.3	Méthodes pour calculer les forces électrostatiques . . . . .	274
A.4	Le potentiel interatomique de Buckingham . . . . .	278
A.5	Le potentiel de Stillinger-Weber . . . . .	279
A.6	Le potentiel de Tersoff . . . . .	280
A.7	Le potentiel MEAM . . . . .	282
A.8	Le potentiel de DREIDING . . . . .	283
A.9	Le potentiel TIP3P pour l'eau . . . . .	284
<b>Bibliographie</b>		<b>304</b>





# List of Tables

3.1	Matériaux composant les super-réseaux, la période à laquelle apparaît le minimum de conductivité thermique et la méthode utilisée. $3\omega$ méthode $3\omega$ ; DMNE : Dynamique Moléculaire Non Équilibre ; TRDT : ThermoRéflectance dans le Domaine Temporel ; TFD : Théorie de la Fonctionnelle Densité ; ATR : équation de Boltzmann sous l'Approximation du Temps de Relaxation ; DME : Dynamique Moléculaire à l'Équilibre avec la méthode de Green-Kubo. . . . .	112
4.1	Contraintes utilisées dans l'article [223] pour déterminer les paramètres d'origine du potentiel de Pauli. . . . .	171
4.2	Paramètres du potentiel de Pauli obtenus par algorithme génétique et ceux de l'article [223]. . . . .	172
5.1	Paramètres pour la permittivité diélectrique du cristal massif d'or.	187
5.2	Paramètres pour le modèle à deux températures pour un cristal d'or . . . . .	201
6.1	Temps de la simulation en fonction de la résolution fréquentielle du thermostat. . . . .	236
A.1	Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour un cristal d'argon dans la phase cubique faces centrées. . . . .	274
A.2	Paramètres pour le potentiel interatomique pour un cristal massif d'oxyde de magnésium. . . . .	279
A.3	Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour le cristal de silicium. . . . .	280
A.4	Paramètres du potentiel de Tersoff pour le cristal de silicium dans sa phase diamant. . . . .	282
A.5	Paramètres du potentiel de Tersoff pour le graphène et le graphite.	282



# List of Figures

1.1	Les deux régimes de transport diffusif et balistique des porteurs de chaleur. Les segments noirs représentent les trajectoires des porteurs de chaleur modifiées soit par leurs interactions avec les autres porteurs, soit avec les interfaces. . . . .	8
1.2	Conductivité thermique d'une monocouche de graphène suspendue en fonction de sa taille (extrait de la référence [250]). . . . .	8
1.3	Densité d'énergie au-dessus d'une surface plane séparant un milieu semi-infini de verre à 300 K du vide à 0 K à différentes distances de la surface (extrait de la référence [106]). . . . .	11
1.4	Schéma d'un réseau cristallin bidimensionnel. Les vecteurs $\{\vec{a}_i\}$ représentent un réseau de Bravais conventionnel et les vecteurs $\{\vec{b}_i\}$ un réseau primitif. . . . .	14
1.5	Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées. Chaque lettre représente un point de haute symétrie du cristal et les lignes représentent les directions selon lesquelles sont calculées les relations de dispersion par la suite. . . . .	15
1.6	Schéma d'une chaîne linéaire monoatomique composée d'atomes de masse $m$ , séparés par une distance $a$ et interagissant avec un potentiel harmonique de constante de raideur $C$ . . . . .	16
1.7	(a) Relation de dispersion pour une chaîne linéaire monoatomique à une dimension. (b) Vitesse de groupe pour l'ensemble des phonons d'une chaîne linéaire monoatomique à une dimension, la ligne pointillée horizontale représente la vitesse du son dans ce matériau. . . . .	18
1.8	Schéma d'une chaîne linéaire diatomique composée d'atomes de masse $m_1$ et $m_2$ , séparés par une distance $a$ et interagissant avec un potentiel harmonique de constante de raideur $C$ . . . . .	19
1.9	(a) Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique à une dimension. (b) Vitesse de groupe pour l'ensemble des phonons d'une chaîne linéaire diatomique à une dimension, la ligne pointillée horizontale représente la vitesse du son dans ce matériau. . . . .	20

1.10	(a) Amplitude de vibration des modes normaux pour la branche acoustique. (b) Amplitude de vibration des modes normaux pour la branche optique. . . . .	21
1.11	Relations de dispersion des phonons d'un cristal massif de silicium (extrait de Wei <i>et al.</i> [245]). . . . .	24
1.12	(a) Processus inélastique correspondant à la destruction de deux phonons $(\omega, \vec{k})$ et $(\omega', \vec{k}')$ et à la création d'un phonon $(\omega'', \vec{k}'')$ . (b) Processus inélastique correspondant à la destruction d'un phonon $(\omega, \vec{k})$ et à la création de deux phonons $(\omega', \vec{k}')$ et $(\omega'', \vec{k}'')$ . . . . .	24
1.13	Représentation des conditions aux limites périodiques. Le rectangle rouge représente le système simulé et les conditions aux limites périodiques répliquent à l'infini le système original. . . . .	28
1.14	Densité d'états des phonons d'un cristal de silicium obtenue par Dynamique Moléculaire. . . . .	38
1.15	Relations de dispersion des phonons d'un cristal de silicium obtenues par Dynamique Moléculaire (points bleus) et par diffusion inélastique de neutrons (points rouges) [59, 171]. . . . .	39
1.16	(a) Évolution temporelle de l'autocorrélation moyenne du flux thermique dans un cristal de silicium à 300 K, avec 20 moyennes d'ensemble. (b) Conductivité thermique du cristal de silicium en fonction du temps d'intégration à 300 K pour les vingt échantillons et pour la moyenne d'ensemble. . . . .	42
1.17	(a) Évolution temporelle de l'autocorrélation moyenne du flux thermique dans un cristal de silicium à 500 K, avec 20 moyennes d'ensemble. (b) Conductivité thermique du cristal de silicium en fonction du temps d'intégration à 500 K pour les vingt échantillons et pour la moyenne d'ensemble. . . . .	44
1.18	Comparaison de la conductivité thermique d'un cristal de silicium composé de 1458 atomes et 4096 atomes, afin de représenter l'effet de taille du système sur les propriétés thermiques. . . . .	45
1.19	Représentation schématique de la méthode de non-équilibre pour le calcul de la conductivité thermique. . . . .	46
1.20	Temps de relaxation des phonons dans un cristal de silicium à 300 K par Dynamique Moléculaire. La courbe rouge représente les temps de relaxation lorsqu'ils sont inversement proportionnels au carré de la fréquence. . . . .	48
1	Les deux modes d'application des modules Peltier (extrait de la Référence [227]) (a) Module Peltier : un courant électrique permet de contrôler la température de la face supérieure du module. (b) Générateur électrique : une différence de température produit un courant électrique. . . . .	54
2	Facteur de mérite des principaux matériaux thermoélectriques en fonction de la température (extrait de la Référence [166]). . . . .	55

3	Structure d'un super-réseau d'oxydes métalliques par diffraction aux rayons X (extrait de la Référence [190]). . . . .	56
2.1	Schéma de l'expérience d'interférences de deux ondes électromagnétiques avec les fentes de Young. . . . .	63
2.2	Densité spectrale d'énergie pour une branche longitudinale acoustique. (a) Étude dans le domaine fréquentiel correspondant à la cohérence temporelle à vecteur d'onde constant. (b) Étude dans le domaine des vecteurs d'onde associé à la cohérence spatiale à fréquence fixée. . . . .	67
2.3	Densité spectrale croisée pour une chaîne linéaire avec un potentiel de Lennard-Jones pour $\omega = 3,9 \cdot 10^{10}$ Hz. . . . .	69
2.4	Densité spectrale d'énergie pour une chaîne linéaire avec un potentiel de Lennard-Jones pour $\omega = 3,9 \cdot 10^{10}$ Hz. . . . .	70
2.5	Représentation schématique de la valeur absolue d'un paquet d'onde de phonon et de son enveloppe, possédant un libre parcours moyen $\Lambda$ et de longueur de cohérence spatiale $l_c$ le long d'une chaîne unidimensionnelle. . . . .	71
2.6	Représentation schématique du cristal de graphène. $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont deux vecteurs primitifs du réseau et les deux atomes de la maille primitive sont indiqués par le disque rouge. . . . .	72
2.7	Monocouche de graphène par Dynamique Moléculaire à 500 K. . . . .	72
2.8	Relations de dispersion des phonons dans le graphène à partir de la densité spectrale d'énergie dans les directions <i>armchair</i> et <i>zigzag</i> avec la première zone de Brillouin associée. . . . .	73
2.9	Temps de relaxation des phonons dans les directions <i>armchair</i> et <i>zigzag</i> . . . . .	74
2.10	Comparaison entre les libres parcours moyens et les longueurs de cohérence spatiale des phonons dans la direction $\Gamma M$ . . . . .	75
2.11	Zoom de la figure 2.10 sur la branche optique transverse. . . . .	76
2.12	Représentation schématique des deux matériaux du super-réseau unidimensionnel. . . . .	78
2.13	Relations de dispersion du super-réseau avec $d_{SL} = 1,54$ nm. . . . .	79
2.14	Relations de dispersion du super-réseau avec $d_{SL} = 6,16$ nm. . . . .	79
2.15	Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale des phonons dans le super-réseau unidimensionnel $d_{SL} = 1,54$ nm. . . . .	80
2.16	Identification de modes stationnaires dans le super-réseau unidimensionnel $d_{SL} = 1,54$ nm. . . . .	81
2.17	Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale d'énergie pour différentes périodes de super-réseau. . . . .	81

2.18	Valeurs moyennes des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale d'énergie pour la branche optique la plus élevée pour différentes périodes de super-réseau. . . . .	82
2.19	Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale croisée pour différentes périodes de super-réseau. . . . .	83
2.20	Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité de corrélation croisée pour différentes périodes de super-réseau. . . . .	84
3.1	Représentation schématique d'un super-réseau composé de deux matériaux A et B, avec la période du super-réseau $d_{SL}$ . . . . .	88
3.2	Super-réseaux unidimensionnels composés d'une alternance de matériaux A et B. (a) Chaîne diatomique, cas noté 1x1. (b) Deux atomes du matériau A sont alternés avec deux atomes du matériau B, cas noté 2x2. . . . .	89
3.3	Relations de dispersion d'un super-réseau composé de chaînes diatomiques. $A$ dénote la branche acoustique et $O$ les branches optiques . . . . .	89
3.4	Conductivité thermique en unités réduites de super-réseaux en fonction de la période pour différentes valeurs moyennes de libre parcours moyen $l$ (extrait de l'article de Simkin et Mahan [204].	90
3.5	Conductivités thermiques des super-réseaux d'argon calculées par la méthode Non-Équilibre en fonction de la période $d_{SL}$ (extrait de la Référence [47]). . . . .	94
3.6	Densité d'états des phonons pour différentes valeurs de période $d_{SL}$ du super-réseau d'argon. . . . .	95
3.7	Longueur de cohérence spatiale pour différentes valeurs de période $d_{SL}$ du super-réseau d'argon. . . . .	95
3.8	Longueur de cohérence spatiale normalisée par la période $d_{SL}$ pour différentes valeurs de $d_{SL}$ du super-réseau d'argon. . . . .	96
3.9	Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour $d_{SL} = 1$ nm, dans le régime de transport cohérent. . . . .	98
3.10	Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour $d_{SL} = 16$ nm, dans le régime de transport incohérent. . . . .	98
3.11	Longueur de cohérence spatiale pour les phonons longitudinaux normalisée par la période $d_{SL}$ pour différentes valeurs de $d_{SL}$ du super-réseau de silicium. . . . .	100
3.12	Longueur de cohérence spatiale pour les phonons transverses normalisée par la période $d_{SL}$ pour différentes valeurs de $d_{SL}$ du super-réseau de silicium. . . . .	100

3.13	Conductivité thermique des super-réseaux de silicium à 500 K en fonction de la période $d_{SL}$ . . . . .	101
3.14	Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour $d_{SL} = 1$ nm, dans le régime de transport cohérent pour le super-réseau de silicium. . . . .	102
3.15	Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour $d_{SL} = 8$ nm, dans le régime de transport incohérent pour le super-réseau de silicium. . . . .	103
3.16	Effet de la température sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec $d_{SL} = 1$ nm. . . . .	104
3.17	Effet du pourcentage de défauts sur la couche atomique adjacente à l'interface sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec $d_{SL} = 2$ nm. . . . .	105
3.18	Effet du nombre de couches atomiques défectueuses (adjacentes à l'interface) sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec $d_{SL} = 2$ nm et 10 % de défauts par couche. . . . .	106
3.19	Représentation schématique d'un nanofil de carbure de silicium avec les atomes de carbone en bleu et les atomes de silicium en orange ; (a) vue de profil du nanofil avec une alternance de couche d'atomes de silicium et de carbone ; (b) vue de face du nanofil, $D$ étant le diamètre du nanofil. . . . .	108
3.20	Densité d'états des phonons du nanofil de carbure de silicium avec $L_p = 18,1$ nm. . . . .	108
3.21	Zoom des relations de dispersion des phonons dans le nanofil de carbure de silicium avec $L_p = 1,51$ nm jusqu'à 5 THz. . . . .	109
3.22	Spectre des longueurs de cohérence spatiale des super-réseau d'un nanofil de carbure de silicium pour différentes périodes $L_p$ . . . . .	110
3.23	Conductivité thermique des nanofils de super-réseau de carbure de silicium en fonction de la période $L_p$ . . . . .	111
3.24	Comparaison des temps de relaxation des phonons dans les chaînes diatomiques infinie A et B et dans le super-réseau $d_{SL} = 1,54$ nm. . . . .	113
3.25	Comparaison des temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux pour différentes valeurs de période $d_{SL}$ . . . . .	114
3.26	Conductivité thermique des super-réseaux avec $\epsilon = \epsilon_{Ar}$ et $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$ dans la direction perpendiculaire aux interfaces. . . . .	115
3.27	Temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux avec $\epsilon = \epsilon_{Ar}$ et $d_{SL} = 1,07$ nm et 8,56 nm. . . . .	116
3.28	Temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux avec $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$ et $d_{SL} = 1,07$ nm et 8,56 nm. . . . .	117
1	Parties réelle (courbe bleue) et imaginaire (courbe rouge) de la permittivité diélectrique de l'or avec le modèle de Drude. . . . .	125



2	(a) Partie réelle de la permittivité diélectrique obtenue expérimentalement avec le modèle de Drude et avec le modèle de Drude-Lorentz. (b) Partie imaginaire de la permittivité diélectrique obtenue expérimentalement avec le modèle de Drude et avec le modèle de Drude-Lorentz. . . . .	126
3	(a) Structure de bandes électroniques obtenue par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [189]. La courbe rouge représente la bande $5d$ et la courbe bleue les états non occupés de la bande $6sp$ . L'énergie de Fermi est l'origine de l'axe des ordonnées. (b) Schéma représentant les transitions interbandes dans l'or [17]. .	127
4	Interface entre un milieu diélectrique de permittivité $\epsilon_m$ et un métal semi-infini de permittivité $\epsilon(\omega)$ . . . . .	130
5	Relation de dispersion à l'interface or-air avec le modèle de Drude avec la partie réelle (bleu) et imaginaire (rouge) du vecteur d'onde $\beta$ . Le cône de lumière dans l'air est tracé en vert. . . . .	131
6	Particule métallique de permittivité diélectrique $\epsilon(\omega)$ avec un environnement diélectrique $\epsilon_m$ illuminé par un champ électrique $\vec{E}_0$ . . . . .	132
7	Polarisabilité d'une nanoparticule d'or de 20 nm de rayon dans l'air avec le modèle de Drude. . . . .	133
8	Structure de bandes électroniques du graphène avec le cône de Dirac au point K [238]. . . . .	135
9	Guide d'onde en anneau d'un plasmon (extrait de la référence [25]). (a) Image de microscopie électronique à balayage. (b) Microscopie optique de champ proche à balayage permettant d'observation d'un plasmon à $\lambda = 1525$ nm. . . . .	136
10	Schéma d'un nanobâtonnet d'or couvert d'anticorps. Lorsqu'un antigène se greffe à un anticorps, la fréquence de résonance plasmon est modifiée. . . . .	136
4.1	Énergie de répulsion de Pauli pour deux électrons de même taille $s = 1$ Bohr en fonction de la distance $r$ séparant leur position moyenne (extrait de Jaramillo-Botero et al. [100]). . . . .	150
4.2	(a) Paquets d'onde de coeur pour le cristal massif de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence $1s$ , $2s$ et $2p$ . (b) Paquets d'onde de valence pour le cristal massif de silicium représentant les orbitales $3s$ et $3p$ . . . . .	153
4.3	Énergie potentielle du cristal massif de silicium en fonction du rayon de coupure des forces électrostatiques. . . . .	154
4.4	Densités d'états électroniques calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de silicium. . . . .	155

4.5	Relations de dispersion électroniques d'un cristal massif de silicium calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et (b) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175]. . . . .	156
4.6	Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec des électrons de masse $m_e$ , de masse $1 \text{ g.mol}^{-1}$ et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [245]. . . . .	157
4.7	Relations de dispersion des phonons calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse $m_e$ ; (b) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse $1 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (c) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [245] pour un cristal massif de silicium. . . . .	158
4.8	a) Paquets d'onde de coeur pour les atomes de silicium du cristal d'oxyde de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence $1s$ , $2s$ et $2p$ . (b) Paquets d'onde de coeur pour les atomes d'oxygène du cristal d'oxyde de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence $1s$ . (c) Paquets d'onde de valence pour le cristal massif de silicium représentant les orbitales $2s$ et $2p$ des atomes de silicium et les orbitales $3s$ et $3p$ des atomes d'oxygène.	160
4.9	Énergie potentielle du cristal massif de silicium en fonction du rayon de coupure des forces électrostatiques. . . . .	161
4.10	Densités d'états électroniques calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de diamant. . . . .	162
4.11	Relations de dispersion électroniques calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et (b) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de diamant. . . . .	163
4.12	Densités d'états phononiques calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec des électrons de masse $m_e$ , de masse $1 \text{ g.mol}^{-1}$ et par Dynamique du Réseau [228] pour un cristal massif de diamant. . . . .	164
4.13	Relations de dispersion des phonons calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse $m_e$ ; (b) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse $1 \text{ g.mol}^{-1}$ ; (c) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [244] pour un cristal massif de diamant. . . . .	164
4.14	(a) Paquets d'onde de coeur pour une monocouche de graphène représentant les noyaux et les électrons de valence $1s$ . (b) Paquets d'onde de valence représentant les orbitales $2s$ et $2p$ . . . . .	165
4.15	Paquets d'onde de coeur pour une monocouche de graphène représentant les noyaux et les électrons de valence $1s$ pendant une relaxation dans l'ensemble microcanonique. . . . .	166
4.16	Principales étapes d'un algorithme génétique. . . . .	168

4.17	Principales étapes du couplage de l'algorithme génétique avec le logiciel de Dynamique Moléculaire. . . . .	170
4.18	Fonction d'évaluation du meilleur individu en fonction de la génération. . . . .	172
4.19	Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec les paramètres de référence [222] et les paramètres obtenus par l'algorithme génétique. . . . .	173
4.20	Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec les paramètres de référence [222] et les paramètres obtenus par l'algorithme génétique. . . . .	174
5.1	Différents mécanismes d'interaction entre photons, électrons et phonons lors de l'hyperthermie photoinduite et leur temps caractéristique. . . . .	179
5.2	Temps et longueur caractéristiques de thermalisation pour différents systèmes (extrait de la référence [186]). (a) Pour les nanoparticules et les molécules. (b) Pour une cellule. (c) Pour une tumeur. . . . .	180
5.3	Cellules éclairées par un laser continu avec et sans laser observées par fluorescence (extrait de la référence [84]). . . . .	181
5.4	Microbulles à la surface d'une nanoparticule d'or (extrait de la référence [185]). . . . .	182
5.5	Méthodes numériques utilisées pour simuler les interactions photon-électron, électron-phonon et phonon-phonon avec les données d'entrée et de sortie pour chaque modèle. . . . .	183
5.6	Représentation schématique du maillage de Yee. . . . .	185
5.7	(a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique de l'or avec le modèle de Rakic <i>et al.</i> [188], de Vial <i>et al.</i> [234] et les mesures de Johnson et Christy [101]. . . . .	188
5.8	(a) Sections efficaces de diffusion, (b) d'absorption d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre calculées avec la théorie de Mie à partir du modèle de Rakic <i>et al.</i> [188], de Vial <i>et al.</i> [234] et des mesures de Johnson et Christy [101]. . . . .	190
5.9	Section transverse de la configuration tridimensionnelle simulée par la méthode des différences finies dans le domaine temporel. . . . .	192
5.10	Amplitude moyenne du vecteur de Poynting autour d'une nanoparticule de 4 nm de diamètre éclairée par un paquet d'onde gaussien de 100 fs. . . . .	193
5.11	Sections efficaces d'absorption d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre calculées à partir des simulations de différences finies, de la théorie de Mie avec le modèle de Vial <i>et al.</i> [234] et des mesures expérimentales de Johnson et Christy [101]. . . . .	195

5.12	(a) Évolution temporelle de la puissance absorbée par la nanoparticule normalisée par la puissance incidente totale. (b) Evolution temporelle de la puissance incidente instantanée normalisée par la puissance incidente totale. . . . .	196
5.13	Capacité calorifique volumique électronique de l'or en fonction de la température. La courbe en pointillé représente la température de Fermi. . . . .	200
5.14	Évolution temporelle de la température des électrons et des phonons pour une fluence de $1000 \text{ J.m}^{-2}$ . . . . .	202
5.15	Évolution temporelle de la température des électrons et des phonons pour une fluence de $10000 \text{ J.m}^{-2}$ . . . . .	203
5.16	Température finale des phonons en fonction de la fluence du laser.	203
5.17	Représentation atomistique d'un cristal massif d'or (a) à 300 K et (b) à 1400 K. . . . .	205
5.18	Évolution de l'énergie potentielle d'un cristal d'or en fonction de la température. . . . .	206
5.19	Représentation atomistique d'un cristal massif d'or (a) à 300 K et (b) à 1400 K. . . . .	207
5.20	Évolution de l'énergie potentielle d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre en fonction de la température. . . . .	208
5.21	Fonction de distribution radiale pour une nanoparticule d'or cristalline à 300 K et liquide à 1400 K. . . . .	209
6.1	Énergie d'un oscillateur harmonique quantique en fonction de sa fréquence propre à 10 K, 300 K et 1000 K . . . . .	219
6.2	Énergie d'un oscillateur harmonique quantique en fonction de la température avec une fréquence propre de 10 THz et 50 THz. La courbe en alterné point-pointillé représente l'énergie de l'oscillateur dans le régime classique lorsque l'équipartition de l'énergie est vérifiée. . . . .	220
6.3	Capacité calorifique du diamant en fonction de la température. Les points représentent les mesures expérimentales [57, 235] et la courbe en trait plein le modèle de Debye calculé pour le diamant. Les pointillés repèrent la température de Debye du diamant. . .	221
6.4	Conductance thermique $\sigma$ en fonction de la température pour un système harmonique unidimensionnel. Les points sont obtenus par Dynamique Moléculaire quantique et la courbe noire par la formule de Landauer. . . . .	225
6.5	(a) Paramètre de maille d'un cristal de MgO en fonction de la température avec un thermostat quantique. (b) Capacité calorifique d'un cristal de MgO en fonction de la température. Les deux figures sont extraites de [54]. . . . .	226

6.6	Conductivité thermique par la méthode Théorie de Fonctionnelle Densité+ équation de Boltzmann en ligne pleine. Les symboles représentent les valeurs expérimentales pour deux enrichissements isotopiques différents. Extrait de [244] . . . . .	229
6.7	Densité spectrale de puissance de la force aléatoire exercée sur un atome obtenue numériquement et théoriquement à $T = 10$ K, 100 K et 1000 K. . . . .	232
6.8	Structure d'un cristal d'oxyde de magnésium composé de cinq mailles conventionnelles dans les trois directions de l'espace. . .	233
6.9	Thermalisation d'un cristal d'oxyde de magnésium couplé au thermostat quantique pour différentes valeurs du coefficient de frottement. . . . .	234
6.10	Influence du coefficient de frottement $\gamma$ sur l'énergie totale du système ; (a) avec un thermostat quantique à $T = 300$ K ; (b) avec un thermostat classique de Langevin à $T = 410$ K. . . . .	235
6.11	Influence de la fréquence de coupure de la force aléatoire sur l'énergie totale du système. . . . .	236
6.12	Influence de la résolution fréquentielle du spectre $n_f$ sur l'énergie totale du système. . . . .	237
6.13	Énergie totale d'un cristal massif d'oxyde de magnésium en fonction de la température obtenue par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique. . . . .	238
6.14	Capacité calorifique d'un cristal massif d'oxyde de magnésium en fonction de la température obtenue par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique et par mesures expérimentales [4]. .	239
7.1	Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d'oxyde de magnésium avec et sans thermostat de Langevin classique. $\gamma = 0,05$ THz correspond à un temps d'amortissement de 20 ps. . . . .	243
7.2	Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d'oxyde de magnésium dans le régime quantique avec le thermostat quantique à $T = 100$ K et dans le régime classique avec un thermostat de Langevin classique à $T = 100$ K. . . . .	244
7.3	Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d'oxyde de magnésium dans le régime quantique avec le thermostat quantique à $T = 100$ K et dans le régime classique avec un thermostat de Langevin classique à $T = 302$ K. . . . .	245
7.4	Énergie par fréquence correspondant au produit de la densité d'états des phonons par l'énergie du mode obtenue avec le thermostat quantique à $T = 100$ K, théoriquement à $T = 100$ K et avec le thermostat de Langevin classique à $T = 302$ K. . . . .	246

7.5	Évolution temporelle du flux thermique dans un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique (sans thermostat), (b) avec un thermostat de Langevin classique. . .	248
7.6	Autocorrélation du flux thermique dans un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique, sans thermostat, (b) avec un thermostat de Langevin classique. . . .	249
7.7	Conductivité thermique d'un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique, sans thermostat, (b) avec un thermostat de Langevin classique et un thermostat quantique.	250
7.8	Conductivité thermique d'un cristal d'argon obtenue par Dynamique Moléculaire Non Équilibre avec thermostat quantique. Les triangles représentent les points expérimentaux, les carrés cyan ceux avec thermostat quantique et les croix bleues ceux avec thermostat classique (extrait de [14]). . . . .	251
7.9	Schéma d'un micelle (à gauche), d'un liposome (au milieu) et d'une bicouche lipidique (à droite) (extrait de l'article [26]). . .	253
7.10	(a) Formule topologique du phospholipide POPC ; (b) Représentation atomistique d'un phospholipide POPC dans une bicouche lipidique, code couleur : blanc = hydrogène, marron = carbone, rouge = oxygène, vert = phosphore et orange = azote. . . . .	254
7.11	Différentes phases d'une membrane lipidique : la phase cristalline $L_c$ ou $L_\beta$ , la phase gel $L_{\beta'}$ , la phase ondulée $P_{\beta'}$ (ripple phase en anglais) et la phase fluide $L_\alpha$ (extrait de [81]). . . . .	255
7.12	Structure de la bicouche lipidique POPC en contact de part et d'autre de ses interfaces avec de l'eau. . . . .	258
7.13	Densité d'états de vibration de la bicouche lipidique POPC. . .	259
7.14	Énergie totale de la bicouche lipidique POPC en fonction de la température. . . . .	261
7.15	Capacité calorifique à volume constant de la bicouche lipidique POPC en fonction de la température. La ligne en pointillé représente la transition de phase expérimentale. . . . .	262
7.16	Paramètre d'ordre deutérium pour des températures cinétiques de 1060 K et 2000 K pour (a) la chaîne saturée et (b) la chaîne insaturée. . . . .	263
A.1	Potentiel de Morse en fonction de la distance entre les deux atomes.	273
A.2	Schéma en deux dimensions pour l'évaluation du potentiel longue portée dans la méthode PPPM, extrait de l'article [225]. . . . .	277



# Introduction générale

Le développement des nanotechnologies a permis à l'Homme de contrôler la structure de la matière à l'échelle atomique. De nouveaux phénomènes font leur apparition lorsque les matériaux sont nanostructurés, ce qui modifie fortement leurs propriétés. Nous nous sommes intéressés durant cette thèse aux phénomènes liés aux transferts d'énergie et aux mécanismes de dissipation dans les nanomatériaux impliquant majoritairement les phonons, mais aussi les électrons et les photons.

Ce travail a été financé par deux organismes indépendants (la Direction Générale de l'Armement et le Centre National de la Recherche Scientifique) et a donné naissance à deux sujets d'étude différents. Le projet soutenu par la Direction Générale de l'Armement concerne les effets thermiques liés à la plasmonique. L'objectif de cette étude était de modéliser le transfert thermique résultant de l'absorption par les électrons d'une partie d'un rayonnement électromagnétique incident. Le projet soutenu par le CNRS est lié au projet européen de recherche *NANOTEG*. Son but était de développer des modules thermoélectriques efficaces et facilement intégrables pour les transports terrestre et aérien. Nous avons souhaité ajouter un dernier sujet de recherche à ce travail, à savoir d'étudier les propriétés thermiques de nanomatériaux à basse température. Devant la variété de ces thématiques, nous avons donc choisi de diviser le manuscrit en trois parties traitant chacune de phénomènes physiques différents de transport d'énergie.

Le chapitre 1 est un chapitre d'introduction aux transferts thermiques à l'échelle nanométrique. Après avoir établi le contexte qui a permis l'émergence de ce domaine de recherche, nous présenterons en quoi les lois macroscopiques des transferts thermiques sont modifiées dans les nanomatériaux. Le transport d'énergie par les phonons étant le thème principal de nos travaux, nous détaillerons par la suite la physique des phonons et leurs principales caractéristiques. Nous introduirons finalement les outils numériques utilisés, notamment la Dynamique Moléculaire et son lien avec la physique statistique.

La première partie de ce manuscrit sera dédiée au développement d'une théorie de la cohérence pour les phonons thermiques. Une brève introduction présentera le contexte qui a mené à cette étude. Le chapitre 2 posera les bases de cette théorie afin de calculer les longueurs de cohérence temporelle et spatiale sur l'ensemble du spectre des phonons. Nous en ferons la comparaison dans



différents systèmes afin de comprendre la structure ondulatoire de ces ondes de vibration. Le chapitre 3 étudiera plus particulièrement le transport de phonons dans les super-réseaux. Nous définirons précisément ce que sont les transports cohérent et incohérent de phonons dans ce type de système. Nous appliquerons la théorie de la cohérence précédemment développée afin d'expliquer leurs propriétés thermiques mécomprises.

La seconde partie de ce manuscrit concernera l'étude des transferts thermiques associés à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un nanomatériau métallique. Il s'agit d'un couplage entre la plasmonique (photon-électron), les interactions électron-phonon et les transferts thermiques conductifs. Cette partie commencera par une introduction à la plasmonique en présentant les concepts fondamentaux et les principales applications de ce phénomène. Dans le chapitre 4, nous décrirons explicitement les électrons dans la Dynamique Moléculaire. L'objectif de cette méthode est de s'affranchir des potentiels interatomiques pour modéliser les phénomènes de plasmonique. Devant les difficultés posées par cette méthode, le chapitre 5 présentera une approche numérique alternative. Nous traiterons la partie électromagnétique par différences finies dans le domaine temporel et nous la couplerons à la Dynamique Moléculaire.

Nous nous intéresserons dans la dernière partie de ce manuscrit à la prise en compte de la statistique quantique des phonons dans la Dynamique Moléculaire. En effet, la Dynamique Moléculaire est basée sur l'intégration temporelle des équations du mouvement et est donc purement classique. Or, les phonons sont des bosons, ce qui implique des effets de population en fonction de la température. Le chapitre 6 présentera différentes méthodes numériques permettant d'inclure cet aspect quantique et leurs limites. Nous utiliserons un thermostat quantique dont nous validerons son implémentation. Le chapitre 7 abordera deux sujets d'étude. Le premier consistera à calculer la conductivité thermique des cristaux aux basses températures. Le second s'intéressera à prédiction des transitions de phase.

## Chapter 1

# Introduction aux calculs des propriétés thermiques de nano-matériaux par Dynamique Moléculaire

---

<b>1.1</b>	<b>Transferts thermiques à l'échelle nanométrique . .</b>	<b>5</b>
1.1.1	Les lois macroscopiques de transfert d'énergie et leurs limites . . . . .	6
1.1.2	Contrôler les propriétés thermiques à l'échelle nanométrique	11
<b>1.2</b>	<b>Introduction à la Physique des phonons . . . . .</b>	<b>12</b>
1.2.1	Présentation des phonons . . . . .	13
1.2.2	Dynamique du Réseau . . . . .	21
1.2.3	Anharmonicité des phonons . . . . .	23
<b>1.3</b>	<b>Étude des propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire . . . . .</b>	<b>25</b>
1.3.1	Présentation de la Dynamique Moléculaire . . . . .	25
1.3.2	Lien entre la Dynamique Moléculaire et la physique statistique . . . . .	29
1.3.3	Calculs des propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire . . . . .	34
<b>1.4</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>48</b>

---

Le domaine des transferts d'énergie aux courtes échelles est intimement lié à l'essor dans les années 1980 des nanotechnologies. Nous souhaitons prendre un peu de recul dans cette introduction et expliquer comment ce domaine de recherche a émergé. Le but de cette introduction n'est pas d'effectuer une introduction complète de l'histoire des nanosciences, mais seulement d'en expliquer les étapes essentielles.

Les nanosciences et leurs applications viennent de la volonté de l'Homme de manipuler et de contrôler la matière atome par atome. Au début du vingtième siècle, plusieurs révolutions conceptuelles ont bouleversé notre vision de la matière. La découverte en 1897 des électrons par Thomson puis des noyaux par Rutherford en 1912 ont permis de comprendre la structure des atomes. Dans le même temps, la mécanique quantique a vu le jour. Elle fut extrêmement débattue, notamment à cause de la notion de probabilité qu'elle introduisait pour expliquer les phénomènes physiques. Elle n'a cependant jamais été mise en défaut jusqu'à présent malgré les efforts répétés des physiciens pour la mettre à mal. Ces révolutions conceptuelles ont permis de comprendre le comportement de la matière et de ses composants élémentaires (électrons et noyaux). La quantification des niveaux d'énergie fut l'une des premières hypothèses de cette théorie et apporta une explication à différents phénomènes physiques tels que le rayonnement du corps noir ou la présence de raie discrète dans le spectre des atomes. La dualité onde-corpuscule introduite par De Broglie révéla que l'ensemble des entités physiques (bosons et fermions) peut se comporter, soit comme des ondes, soit comme des particules. Un exemple frappant de ce concept est le phénomène d'interférence à partir d'un faisceau de matière constitué, par exemple, de molécules de fullerènes. Bien d'autres hypothèses et résultats non intuitifs ont vu le jour par la suite tels que le principe d'incertitude d'Heisenberg, le théorème de projection d'états lors d'une mesure, l'effet tunnel, etc.

En 1959, Richard Feynman prononce un discours devenu célèbre dans lequel il énonce "*There is plenty of room at the bottom*", soulignant ainsi le potentiel que pourraient avoir les nanosciences dans le futur. De nombreuses technologies permettant de sonder l'infiniment petit furent développées, avec la naissance par exemple de la microscopie à effet tunnel permettant de manipuler individuellement les atomes ou des microscopes électroniques avec une résolution atomique. Grâce à ces ruptures technologiques, de nouvelles méthodes de fabrication virent le jour dans le but de construire des matériaux de plus en plus petits et complexes.

Ces progrès à la fois théoriques et expérimentaux ont largement diffusé vers le monde industriel. Le domaine de la micro-électronique est sûrement celui qui a le plus contribué au déploiement des nanotechnologies dans le monde. Il a connu un succès considérable depuis la création du transistor dans les laboratoires de Bell en 1947. Gordon Moore, l'un des cofondateurs de l'entreprise Intel, a énoncé plusieurs conjectures sur les performances supposées exponentielles des processeurs dans les années à venir. Ces prédictions se sont révélées étonnamment valides jusqu'à présent. La miniaturisation continue des composants

électroniques a permis une intégration toujours plus poussée des transistors, leur taille se situant actuellement à 10 nm. Plusieurs limites technologiques ont récemment fait leur apparition. La première concerne la taille des transistors devenue si faible que des effets quantiques indésirables (comme l'effet tunnel) apparaissent à partir de quelques nanomètres. Le second obstacle nous concerne plus directement car il a été l'une des premières motivations de notre domaine. En effet, l'amélioration des performances de ces systèmes microélectroniques s'est accompagnée d'une augmentation continue de la fréquence d'horloge jusqu'en 2004 où une limite de 3 GHz a été atteinte. La raison de cette limitation vient du fait qu'à ces cadences, le flux thermique généré par ces composants électroniques devient trop important pour être correctement dissipé, ce qui les endommage de façon irréversible.

Ce fut l'une des thématiques fondatrices de l'étude des transferts d'énergie sur des systèmes submicrométriques. À cette échelle, les effets de volume deviennent négligeables devant les effets de surface, ce qui modifie grandement les propriétés de ces matériaux. Comme cela sera présenté tout au long de cette thèse, de nombreuses applications liées aux phénomènes thermiques à l'échelle nanométrique ont vu le jour dans des domaines variés, de l'optique à l'électronique en passant par le monde biologique.

Ce chapitre d'introduction a pour objectif de présenter les concepts essentiels à une bonne compréhension de l'étude des transferts d'énergie impliquant un transport de phonons par Dynamique Moléculaire. Les trois modes de transferts thermiques, que sont la conduction, la convection et le rayonnement, seront présentés dans une première partie. Nous verrons en quoi ces lois macroscopiques doivent être modifiées lorsque la taille du système considéré s'approche du nanomètre. Durant cette thèse, nous nous sommes essentiellement intéressés au transport de phonons dans des nanomatériaux. Nous ferons donc dans une seconde partie une introduction à la physique des phonons afin d'en comprendre les caractéristiques principales. Nous expliquerons finalement en quoi le lien entre la physique statistique et les simulations de Dynamique Moléculaire permet d'estimer les propriétés thermiques de nanomatériaux.

## 1.1 Transferts thermiques à l'échelle nanométrique

La compréhension des transferts thermiques préoccupe l'Homme depuis la nuit des temps. Dans l'Antiquité, les Grecs tentaient d'expliquer le monde avec l'aide des quatre éléments fondamentaux que sont l'eau, la terre, le feu et l'air. Le feu était l'élément responsable de la chaleur. Plus tard dans l'Histoire, la théorie du phlogistique fut la théorie standard pour expliquer la combustion jusqu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle. Dans ce modèle, la matière contenait un fluide appelé *phlogiston*, vecteur de la chaleur, qui se libère lors de la combustion entraînant une perte de masse du matériau. Lavoisier remit en cause cette théorie dans la seconde moitié du XVIII<sup>ème</sup> avec la découverte de l'oxygène qui joue un

rôle prépondérant dans les phénomènes de combustion. Cette période a vu la naissance de la thermodynamique formalisée en premier lieu en 1824 par Sadi Carnot où il établit un lien entre le travail fourni par une machine thermique et un transport de chaleur. De célèbres scientifiques ajouteront leur pierre à l'édifice de la thermodynamique tel que Lord Kelvin, Clausius ou encore Joule. Joseph Fourier introduisit la loi empirique qui porte aujourd'hui son nom reliant la densité de courant thermique avec la différence de température imposée au système. Boltzmann formalisa la théorie cinétique des gaz décrivant les propriétés macroscopiques d'un gaz de molécules avec l'équation qui porte son nom. C'est également à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle que le rayonnement thermique commença à être compris. Stephan découvrit que la puissance rayonnée par un corps est proportionnelle à sa température à la puissance 4. Wien et Rayleigh déterminèrent la distribution spectrale de l'énergie rayonnée en fonction de la température du matériau. Planck fit au début du XX<sup>ème</sup> siècle l'hypothèse que les niveaux d'énergie du corps noir sont discrets afin d'expliquer pourquoi son énergie ne diverge pas dans le domaine des petites longueurs. Ce résumé historique donne une vue globale du développement des lois de transferts thermiques et de l'évolution de la pensée scientifique au cours des siècles passés. Nous allons maintenant présenter ces lois de transferts macroscopiques et leurs limites lorsque les systèmes ont des tailles caractéristiques de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

### 1.1.1 Les lois macroscopiques de transfert d'énergie et leurs limites

Les transferts thermiques peuvent être divisés en trois modes différents : la conduction, la convection et le rayonnement. Nous allons détailler chacun d'entre eux et discuter de la validité de ces lois à l'échelle submicrométrique [236].

#### 1.1.1.1 Transfert d'énergie par conduction thermique

La conduction thermique correspond à un échange d'énergie sans mouvement macroscopique du système. Fourier énonça la loi empirique liant le densité de flux de chaleur  $\vec{j}$  au gradient de température présent dans le système :

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (1.1)$$

où  $\kappa$  est la conductivité thermique du matériau. En combinant la loi de Fourier avec l'équation de conservation de l'énergie, nous en déduisons l'évolution spatio-temporelle de la température :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c_p} \Delta T, \quad (1.2)$$

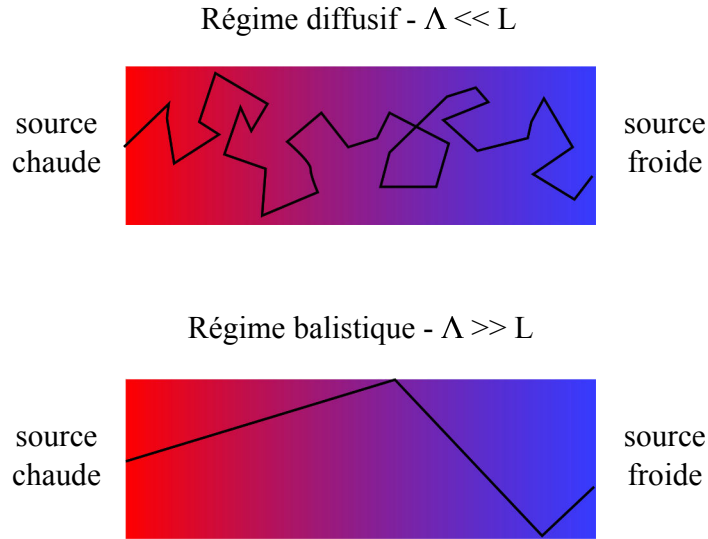
avec  $\rho$  la masse volumique du matériau et  $c_p$  sa capacité calorifique à pression constante. La diffusivité thermique  $D$  est définie par le rapport  $\frac{\kappa}{\rho c_p}$ . Elle est

liée à la capacité qu'a un matériau à diffuser l'énergie par conduction. La loi de Fourier suppose l'instantanéité entre l'excitation (la différence de température) et la réponse du système (le flux thermique). Ceci est valide lorsque le temps caractéristique d'observation est très grand devant le temps caractéristique de réponse du système. Afin de savoir si cela est vrai, il est important de connaître l'origine physique de ce flux thermique conductif. L'énergie est transportée de la source chaude vers la source froide par les phonons et les électrons libres (dans le cas d'un métal) dans le régime de conduction thermique. Les phonons correspondent à des vibrations du réseau cristallin et seront présentés en détail dans la section 1.2. Ces porteurs d'énergie se déplacent de la source chaude vers la source froide en subissant des collisions. Ces dernières correspondent à différents types d'interaction qui vont altérer le transport d'énergie dans le système. Le temps de relaxation est défini comme la durée moyenne qui s'écoule entre deux collisions subies par le porteur d'énergie. Elle est généralement de l'ordre de la picoseconde pour les phonons et de la dizaine de femtosecondes pour les électrons.

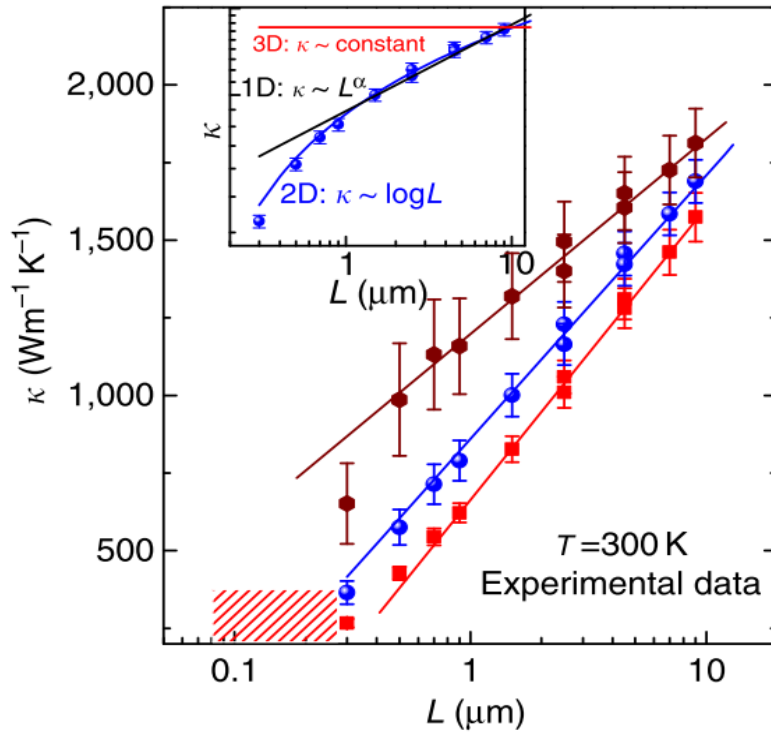
Si les phénomènes étudiés ont un temps caractéristique proche des temps de relaxation, la loi de Fourier ne peut plus être appliquée et il faut considérer l'équation de Boltzmann qui prend rigoureusement en compte l'évolution temporelle des distributions des porteurs d'énergie. Cette équation sera discutée dans la section 6.2.2. Il en est de même si la taille du système est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des porteurs d'énergie correspondant à la distance moyenne qu'ils vont parcourir entre deux collisions. La figure 1.1 schématise les deux régimes de transport possibles en fonction de la taille  $L$  du système et du libre parcours moyen  $\Lambda$  des phonons ou des électrons. Lorsque le libre parcours moyen est petit devant la taille du système, les porteurs d'énergie subissent de nombreuses collisions : le régime de transport est dit diffusif. Cela correspond au régime de validité de la loi de Fourier. Lorsque  $\Lambda \gg L$ , nous sommes dans un régime de collisions raréfiées où ce sont les effets de bord et d'interface qui limitent le transport des porteurs d'énergie : ce type de transport est nommé le régime balistique. La loi de Fourier n'est plus vraie à ces petites échelles.

De plus, lorsque les dimensions sont petites, la conductivité thermique n'est plus une caractéristique intrinsèque du matériau mais dépend fortement de sa géométrie. Ceci est illustré sur la figure 1.2 où est tracée la conductivité thermique d'une monocouche de graphène suspendue en fonction de sa taille [250]. Le libre parcours moyen dans le graphène est grand devant les longueurs considérées dans cette étude, ce qui explique la croissance logarithmique de la conductivité thermique avec  $L$ . En effet, les phonons subissent très peu de collisions dans ce régime et se propagent directement de la source chaude vers la source froide. Ceci a également été observé sur des matériaux plus conventionnels tels que les films minces de silicium.

Ces exemples concluent cette présentation du transport par conduction. Nous allons maintenant aborder le transport par convection.



**Figure 1.1** – Les deux régimes de transport diffusif et balistique des porteurs de chaleur. Les segments noirs représentent les trajectoires des porteurs de chaleur modifiées soit par leurs interactions avec les autres porteurs, soit avec les interfaces.



**Figure 1.2** – Conductivité thermique d'une monocouche de graphène suspendue en fonction de sa taille (extrait de la référence [250]).

### 1.1.1.2 Transfert d'énergie par convection

Contrairement aux transferts conductifs, les transferts d'énergie par convection sont associés à un transport de masse dans le système et donc à un mouvement macroscopique du milieu dans lequel a lieu le transport. Ils ont lieu dans les fluides chauffés par une surface, dans lesquels les molécules peuvent se déplacer librement. Seuls les chocs intermoléculaires altèrent leur libre parcours moyen. Il existe différents types de convection. En convection naturelle, ce sont les forces de gravité qui sont responsables de la dynamique du fluide due à des gradients de densité dans le fluide. En convection forcée, un mouvement d'ensemble est imposé au fluide, ce qui augmente grandement les performances des transferts thermiques entre la surface et le fluide.

A nouveau, si la dimension du système fluide devient très faible devant le libre parcours moyen des molécules, le régime est dit balistique.

Ce type de transfert n'a pas été abordé dans cette thèse. Nous ne donnerons donc pas plus de détails sur ce sujet. Nous en arriverons maintenant au dernier type de transfert thermique, les transferts par rayonnement.

### 1.1.1.3 Transfert d'énergie par rayonnement

Tout corps doté d'une température non nulle émet et absorbe un rayonnement électromagnétique. En effet, chaque matériau est composé de noyaux positivement chargés et d'électrons de charges négatives. Il existe donc des dipôles qui oscillent sous l'effet de la température dans le système et qui permettent l'absorption ou l'émission d'un rayonnement. Contrairement aux transferts conductifs et convectifs, les transferts radiatifs ne nécessitent pas la présence de milieu matériel pour exister.

Le flux d'énergie radiatif traversant une surface  $dS$  dans la direction  $\vec{u}$ , dans un angle solide  $d\Omega$ , à la température  $T$  et dans l'intervalle de fréquence  $[\nu, \nu + d\nu]$  est défini par :

$$d\phi_\nu = L_\nu(\vec{u}, \vec{r}, T) dS \cos(\theta) d\Omega d\nu. \quad (1.3)$$

$L_\nu(\vec{u}, \vec{r}, T)$  est définie comme la luminance et correspond à l'énergie radiative qui traverse une surface  $dS$  au point  $\vec{r}$  dans la direction  $\vec{u}$  à une fréquence  $\nu$  multipliée par la vitesse de la lumière  $c$ . Nous allons maintenant raisonner sur un corps noir, qui est un objet théorique qui absorbe la totalité d'un rayonnement incident et en réémet la totalité. À l'équilibre thermodynamique à une température  $T$ , la luminance d'un corps noir s'écrit :

$$L_\nu^0(\vec{u}, \vec{r}, T) = h\nu \frac{2h\nu^2}{c^3} c \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)} - 1}. \quad (1.4)$$

La luminance est donc définie comme le produit de l'énergie d'un photon de fréquence  $\nu$  par la densité d'états dans une cavité par la vitesse de la lumière et par la distribution de Bose-Einstein.



Il est possible de déduire de l'expression de la luminance le flux surfacique rayonné par un corps noir  $\Phi(T)$ , appelé loi de Stephan-Boltzmann :

$$\begin{aligned}\Phi(T) &= \int_{4\pi} \int_0^\infty L_\nu^0(\vec{u}, \vec{r}) dS \cos(\theta) d\Omega d\nu \\ &= \sigma T^4,\end{aligned}\tag{1.5}$$

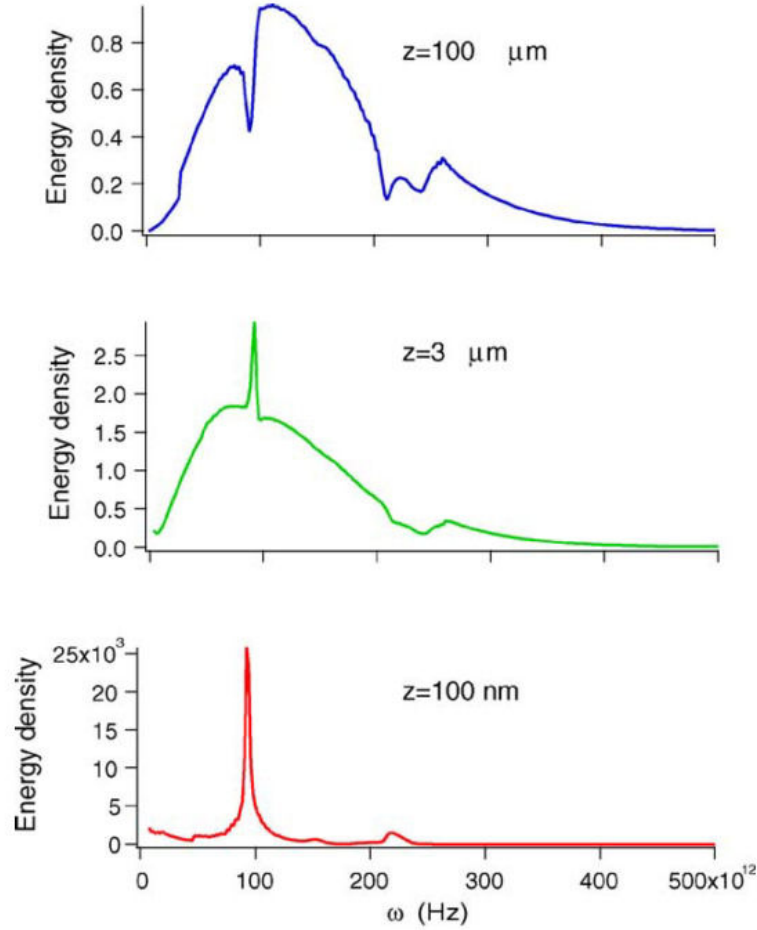
avec  $\sigma$  la constante de Stephan. Ainsi, cette quantité ne dépend que de la température du corps noir. Lorsque le système ne peut pas être considéré comme un corps noir, il faut faire appel à l'émissivité du matériau  $\epsilon_\nu(\vec{u})$  qui dépend à la fois de la direction du rayonnement et de la fréquence. Elle correspond au pourcentage d'énergie qui sera réémise par le matériau à l'équilibre comparé à celle d'un corps noir :

$$\epsilon_\nu(\vec{u}) = \frac{L_\nu^e(\vec{u}, T)}{L_\nu^0(T)}\tag{1.6}$$

La même chose est valable pour l'absorptivité du matériau  $\alpha_\nu(\vec{u})$ . La loi de Kirchhoff lie ces deux quantités par l'égalité  $\epsilon_\nu(\vec{u}) = \alpha_\nu(\vec{u})$ . Maintenant que nous avons détaillé les principales lois du rayonnement thermique, nous allons présenter leur domaine de validité.

Un rayonnement est caractérisé par différentes longueurs caractéristiques. La principale est sa longueur d'onde  $\lambda$ . Si  $\lambda$  est grande devant la dimension du système  $L$ , les effets de retard peuvent être négligés et le problème devient un problème d'électrostatique. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5.  $\lambda$  définit également le domaine de validité de l'optique géométrique.

Lorsque la longueur d'onde est plus petite que la taille caractéristique du système, l'onde électromagnétique ne peut plus être considérée comme une onde plane, comme cela était le cas dans le début de cette partie. L'approximation du champ lointain correspond à la situation où les longueurs caractéristiques sont plus grandes que la longueur d'onde. Si nous nous rapprochons suffisamment d'une surface, de nouvelles solutions de l'équation de Maxwell peuvent être détectées : les ondes non propagatives, dites évanescentes. Les ondes de surface en sont un parfait exemple. Nous reviendrons en détail sur ce type d'onde dans le chapitre 5. Le régime de transfert radiatif est dit de champ proche. Ces ondes transportent des densités d'énergie bien supérieures à celles des ondes propagatives [106], comme cela est présenté sur la figure 1.3. Cette figure représente la densité d'énergie au-dessus d'une surface plane séparant un milieu semi-infini de verre à 300 K du vide à 0 K à différentes distances de la surface. Lorsque la distance est de 100  $\mu\text{m}$ , le spectre est semblable à celui d'un corps noir, nous sommes donc dans l'approximation du champ lointain. À 3  $\mu\text{m}$  de la surface, un pic d'énergie apparaît aux alentours de  $\omega = 100$  THz. Il correspond à un mode de surface appelé phonon-polariton de surface. En se rapprochant encore de la surface, à 100 nm, ce mode de surface domine les échanges thermiques en transportant majoritairement l'énergie. Ceci est dû à son comportement évanescent et donc exponentiellement décroissant lorsque



**Figure 1.3** – Densité d'énergie au-dessus d'une surface plane séparant un milieu semi-infini de verre à 300 K du vide à 0 K à différentes distances de la surface (extrait de la référence [106]).

nous nous éloignons de la surface. Ces modes de champ proche ouvrent de nouvelles voies pour transporter l'énergie de façon radiative avec de hautes densités d'énergie.

En conclusion, dès que la taille des systèmes devient comparable aux longueurs caractéristiques des porteurs d'énergie, les lois macroscopiques de transferts thermiques ne sont plus valides et il faut faire appel à de nouvelles théories.

### 1.1.2 Contrôler les propriétés thermiques à l'échelle nanométrique

La possibilité de manipuler avec précision la matière à des échelles de l'ordre du nanomètre a permis un développement fulgurant des nanotechnologies, comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre. Or, à ces échelles, les effets

de surface deviennent prépondérants et les lois macroscopiques des transferts thermiques s'en trouvent modifiées. Ces changements d'échelle ont provoqué l'émergence de nouvelles thématiques de recherche et de développements industriels afin de concevoir des composants nanométriques aux propriétés thermiques optimisées.

En effet, la génération de chaleur est souvent une source indésirable d'énergie en industrie, notamment associée à l'effet Joule et à une diminution du rendement énergétique. Il reste cependant délicat de contrôler efficacement les transferts de chaleur notamment par conduction. En effet, comme nous le verrons dans la section suivante, les phonons contribuent significativement au flux thermique sur une large gamme de fréquences allant de 100 GHz à 100 THz, ce qui rend compliquée la gestion des flux de chaleur. De plus, les matériaux connus possèdent une conductivité thermique comprise entre quelques  $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les plus isolants (gaz, aérogel...) et quelques milliers de  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les plus conducteurs (diamant, graphène, graphite, nanotube de carbone). Il n'y a donc que six ordres de grandeur dans les conductivités thermiques entre les matériaux les plus isolants et les plus conducteurs. Ce rapport est très faible comparé à celui des conductivités électriques qui s'étendent sur plus de trente ordres de grandeur. Il est donc impossible de fabriquer des circuits à phonons pour guider la chaleur, contrairement aux circuits électroniques. La chaleur se propage dans l'ensemble des matériaux du système et nous ne pouvons tenter que de limiter sa progression dans certaines parties des matériaux.

En conclusion, l'étude des propriétés thermiques des nanomatériaux est un problème à la fois académique afin de comprendre comment se propage l'énergie dans ce type de système et industriel afin d'en optimiser leurs propriétés. De nombreuses applications technologiques ont vu le jour au cours de ces vingt dernières années afin de manipuler la chaleur à l'échelle atomique dans de nombreux domaines. Elles seront présentées tout au long de ce manuscrit. Nous parlerons notamment des modules thermoélectriques pour la conversion de l'énergie thermique en électricité, de la plasmonique et de ses diverses applications optiques et de solutions de traitement médical assistées par une augmentation de température.

## 1.2 Introduction à la Physique des phonons

Nous nous sommes intéressés durant cette thèse à différents types de transfert d'énergie mettant en jeu les phonons, les électrons et les photons. Tous les phénomènes de transport étudiés partagent cependant la même problématique : celle d'étudier le transfert de chaleur par conduction dans les nanomatériaux. Par conséquent, la physique des phonons sera incontournable pour comprendre les différentes études menées par la suite. Nous proposons donc de présenter dans cette section les phonons, leurs propriétés et les mécanismes qui régissent leur transport.

### 1.2.1 Présentation des phonons

Les phonons ne sont présents que dans des matériaux cristallins où une périodicité dans la structure existe. Dès que cette symétrie de translation disparaît, comme cela est le cas pour les solides amorphes, la matière molle, les liquides ou les alliages, la plupart des propriétés de phonons ne sont plus applicables et il faut changer de formalisme pour étudier les phénomènes de conduction dans ces matériaux.

Il est d'ailleurs important de noter que nous faisons un fréquent abus de langage dans le domaine des transferts d'énergie à l'échelle nanométrique en parlant de phonons. En effet, la vraie définition des phonons se trouve dans le monde quantique où un phonon est un quantum d'énergie de vibration d'un réseau cristallin. Il faut prendre en compte les opérateurs création et annihilation des phonons pour arriver à cette conclusion. Or, dans notre étude, les phonons ne seront pas des objets quantiques mais classiques : il s'agit des différents modes normaux de vibration d'un cristal. Ils seront soumis aux règles de la mécanique classique. Les phonons sont donc des ondes de vibration se propageant dans un réseau cristallin. Ils transportent de l'énergie thermique et sont donc en partie responsables des phénomènes de conduction thermique.

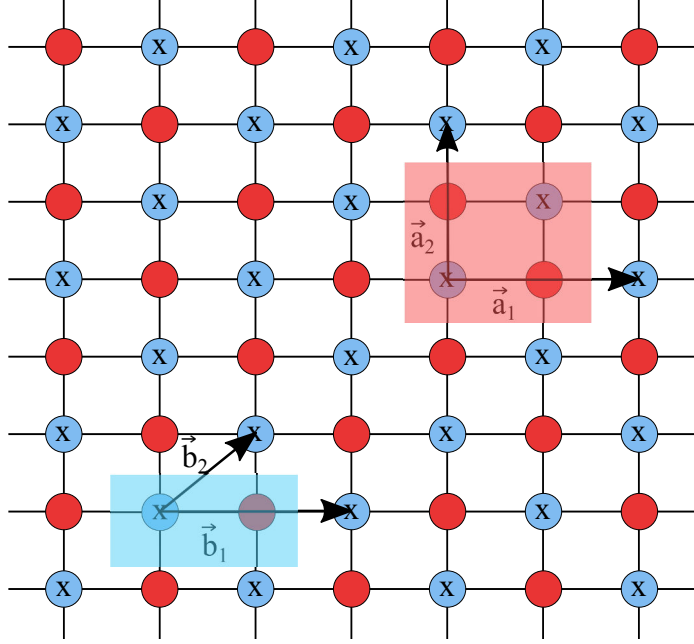
Avant de nous focaliser sur les caractéristiques des phonons, il nous apparaît primordial de commencer par une introduction aux réseaux cristallins et aux propriétés découlant de la présence d'une périodicité dans leur structure. Ces rappels resteront succincts pour ne pas alourdir ce chapitre d'introduction. Le lecteur intéressé par plus de détails pourra se tourner vers des livres d'introduction à la physique de la matière condensée [113, 6, 258].

#### 1.2.1.1 Périodicité des réseaux cristallins et zone de Brillouin

Un réseau cristallin est caractérisé par au moins une périodicité de translation dans sa structure. Pour des matériaux massifs tridimensionnels parfaits, les trois directions de l'espace présentent une périodicité. La figure 1.4 schématise un réseau cristallin bidimensionnel composé de deux types d'atomes différents.

Un réseau cristallin est composé de deux entités.

- Le réseau de Bravais donne la périodicité de la structure à partir d'un ensemble de vecteurs. Les vecteurs  $\{\vec{a}_i\}$  permettent de définir par exemple un réseau sur la figure 1.4 : le système est invariant pour toute translation définie par une combinaison de ces vecteurs (combinaison à coefficients entiers relatifs). Nous appelons maille du réseau, le volume défini par cet ensemble de vecteurs qui, répété dans les trois directions de l'espace, reproduit la structure étudiée. Les noeuds du réseau correspondent aux points géométriques générés par la translation des vecteurs du réseau de Bravais. Ils sont dénotés par des croix sur la figure.
- À chaque noeud du réseau est associé un motif qui est répété à chaque translation. Le motif du réseau de Bravais défini par les vecteurs  $\{\vec{a}_i\}$  est



**Figure 1.4** – Schéma d'un réseau cristallin bidimensionnel. Les vecteurs  $\{\vec{a}_i\}$  représentent un réseau de Bravais conventionnel et les vecteurs  $\{\vec{b}_i\}$  un réseau primitif.

indiqué par le rectangle rouge, il contient donc quatre atomes.

Nous notons que ce réseau de Bravais n'est cependant pas défini de façon unique, comme cela est montré sur la figure 1.4. L'ensemble des vecteurs  $\{\vec{b}_i\}$  définit lui aussi un réseau laissant invariant le système par une translation portée par ces vecteurs. De plus, il ne contient qu'un seul noeud : il s'agit du réseau primitif de la structure et la maille associée est appelée la maille élémentaire.

La périodicité du cristal permet d'étudier plusieurs propriétés physiques dans l'espace réciproque, c'est-à-dire dans l'espace associé au vecteur d'ondes.

Nous considérons un réseau primitif quelconque dont les vecteurs primitifs sont notés  $\{\vec{a}_i\}_{i \in \{1..3\}}$ . Les positions des noeuds du réseau s'écrivent donc comme :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad (1.7)$$

où  $n_i$  sont des entiers relatifs.

Ainsi, l'énergie potentielle associée aux interactions entre les différents atomes du système  $U(\vec{r})$  est invariante par une translation de vecteur  $\vec{R}$ . Nous pouvons donc la développer en une série de Fourier :

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (1.8)$$

L'invariance par translation d'un vecteur  $\vec{R}$  implique donc la relation  $\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi n$ , où  $n$  est un entier relatif. Ainsi, il est possible de montrer que l'ensemble

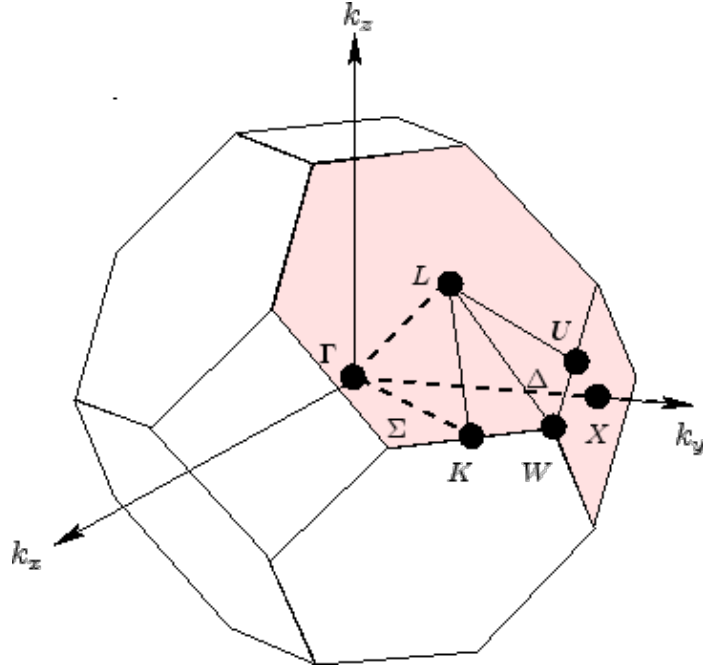
des vecteurs d'onde autorisés s'écrit :

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{a}_i^*, \quad (1.9)$$

où  $\vec{a}_i^*$  représentent les vecteurs primitifs du réseau réciproque et sont définis par :

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{V_{\text{maille}}}, \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{V_{\text{maille}}}, \quad \vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{V_{\text{maille}}}. \quad (1.10)$$

Comme dans l'espace direct, une translation par un vecteur  $\vec{k}$  laisse invariant le réseau réciproque. Ainsi, la première zone de Brillouin, définie par l'ensemble des points de l'espace réciproque les plus proches d'un noeud, contient l'ensemble des caractéristiques des phonons du système. Par exemple, pour un réseau unidimensionnel de période  $a$  avec un réseau de Bravais  $\vec{R} = na\vec{e}_x$ , le vecteur primitif du réseau réciproque s'écrit comme  $\vec{k} = 2\pi/a\vec{e}_x$ . La première zone de Brillouin est donc comprise dans  $[-\pi/a, \pi/a[$ . Dans le cas général, la première zone de Brillouin a une structure plus complexe (figure 1.5). Il s'agit de la première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces cen-



**Figure 1.5** – Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées. Chaque lettre représente un point de haute symétrie du cristal et les lignes représentent les directions selon lesquelles sont calculées les relations de dispersion par la suite.

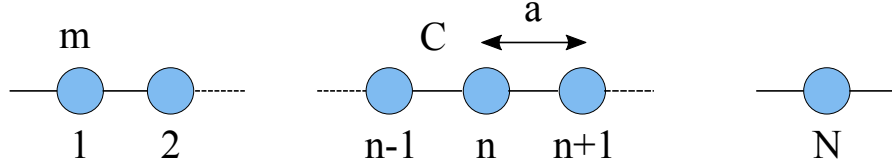
trées, où les lettres dénotent les directions de haute symétrie du cristal,  $\Gamma$  étant l'origine. Elles sont souvent utilisées pour tracer les relations de dispersion d'électrons ou de phonons.

Nous allons maintenant présenter les caractéristiques principales des phonons sur le cas le plus simple, la chaîne linéaire unidimensionnelle.

### 1.2.1.2 Présentation des phonons dans un modèle unidimensionnel

Les phonons sont les modes propres de vibration d'un réseau cristallin et représentent des ondes de vibration caractérisées par une pulsation angulaire  $\omega$ , un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une polarisation. Nous allons, dans cette partie, nous attacher au calcul des relations de dispersion des phonons pour un système simple afin d'extraire la physique associée sans employer un formalisme lourd en notation.

Soit une chaîne linéaire monoatomique composée d'un seul type d'atomes séparés par une distance  $a$  les uns des autres. La figure 1.6 schématise ce système. Les atomes ont une masse  $m$  et interagissent entre eux de façon harmonique,



**Figure 1.6** – Schéma d'une chaîne linéaire monoatomique composée d'atomes de masse  $m$ , séparés par une distance  $a$  et interagissant avec un potentiel harmonique de constante de raideur  $C$ .

avec  $C$  la constante de force. Nous notons  $x_n(t)$  la position de l'atome  $n$  à l'instant  $t$ . Son déplacement par rapport à sa position d'équilibre est noté  $u_n(t) = x_n(t) - na$  et le second principe de la Dynamique permet de connaître l'évolution de son élongation dans le temps :

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2}(t) = -C(u_n(t) - u_{n+1}(t)) + C(u_{n-1}(t) - u_n(t)). \quad (1.11)$$

Les phonons sont écrits comme des ondes planes progressives :

$$u_n(t) = u_0 \exp(i(\omega t - kna)). \quad (1.12)$$

En utilisant l'équation 1.12 dans l'équation 1.11, nous en déduisons la relation de dispersion des phonons, c'est-à-dire la valeur que peut prendre la pulsation angulaire  $\omega$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  considéré :

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{C}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (1.13)$$

Nous considérons que la chaîne est composée de  $N$  atomes. Des conditions aux limites périodiques sont utilisées, ce qui contraint les vecteurs d'onde  $k$  à prendre les valeurs :

$$k_n = \frac{2\pi}{Na} n, \quad (1.14)$$

avec  $n$  un entier relatif. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, nous nous contentons d'étudier la relation de dispersion dans la première zone de Brillouin, donc dans l'intervalle  $[0, 2\pi/a[$ , avec  $n \in \{0..N-1\}$ . Ainsi, nous avons autant de modes de vibration que de degrés de liberté dans le système. Sur la figure 1.7.a. est tracée la relation de dispersion de la chaîne linéaire monoatomique pour  $m = 10 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $C = 44 \text{ N.m}^{-1}$ . La relation de dispersion est symétrique par rapport à  $\pi/a$  où elle atteint son maximum. Nous notons la valeur typique des fréquences des phonons thermiques comprises entre 1 THz et 100 THz. Contrairement aux photons ou aux électrons libres, les phonons possèdent une large gamme de fréquences, ce qui rend la compréhension des phénomènes thermiques difficile à appréhender. Les phonons ont une structure de paquets d'ondes, ce qui permet de définir leur vitesse de groupe  $v_g$  comme la dérivée de la pulsation par rapport au vecteur d'onde :

$$\vec{v}_g(k) = \vec{\nabla}_k \omega(k). \quad (1.15)$$

Elle donne la vitesse à laquelle est transportée l'énergie par le phonon. Elle est tracée sur la figure 1.7.b. en fonction du vecteur d'onde. Pour les grandes longueurs d'onde, donc les faibles vecteurs d'onde, la vitesse de groupe est constante et correspond à la vitesse du son dans la chaîne linéaire. Plus nous nous approchons de  $k = \pi/a$ , plus la vitesse de groupe décroît et s'annule pour  $\pi/a$  : l'onde devient stationnaire.

La chaîne linéaire monoatomique ne contient qu'un seul atome dans sa maille élémentaire. Passons maintenant au cas où le motif contient deux atomes. La figure 1.8 schématise une chaîne linéaire diatomique où sont alternés un atome de masse  $m_1$  et un atome de masse  $m_2$ . Une distance  $a$  sépare toujours chaque voisin et les interactions entre atomes restent identiques au cas précédent. La période du réseau de Bravais est donc maintenant de  $2a$  et la première zone de Brillouin, qui est inversement proportionnelle à la périodicité dans l'espace direct, est donc  $[0, 2\pi/2a[$ . Nous nous intéressons uniquement à l'intervalle  $[0, \pi/2a[$ , l'autre partie étant symétrique à la première. Il faut écrire les deux équations de la dynamique, une pour chaque atome de la maille :

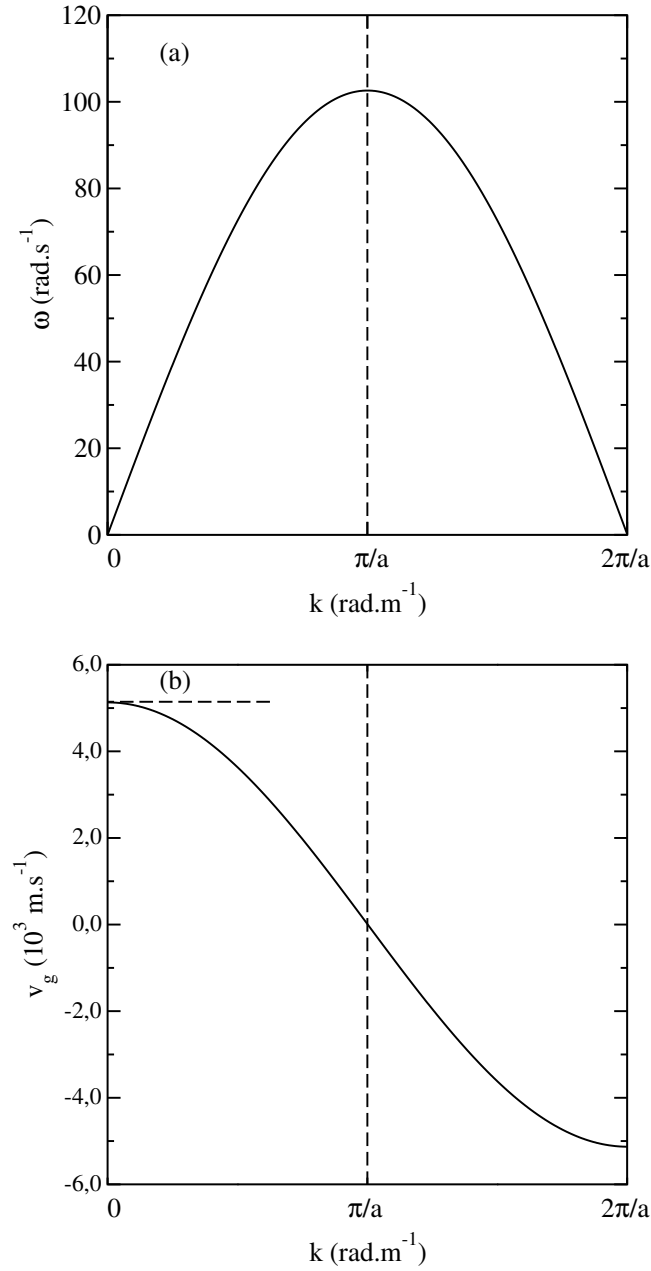
$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2}(t) &= -C(u_{2n}(t) - u_{2n+1}(t)) + C(u_{2n-1}(t) - u_{2n}(t)) \\ m_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2}(t) &= -C(u_{2n+1}(t) - u_{2n+2}(t)) + C(u_{2n}(t) - u_{2n+1}(t)). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nous écrivons les elongations comme des ondes planes progressives pour chaque atome de la maille primitive :

$$\begin{aligned} u_{2n}(t) &= u_1(k) \exp(i(\omega t - k2na)) \\ u_{2n+1}(t) &= u_2(k) \exp(i(\omega t - k(2n+1)a)). \end{aligned} \quad (1.17)$$

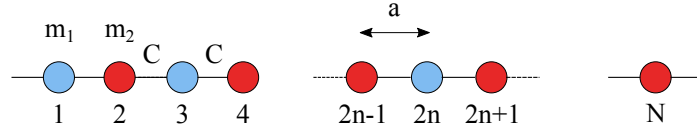
Il est important de noter que les amplitudes de vibration sont différentes pour chaque atome de la maille. Pour chaque mode de vibration, les deux atomes ne





**Figure 1.7** – (a) Relation de dispersion pour une chaîne linéaire monoatomique à une dimension. (b) Vitesse de groupe pour l'ensemble des phonons d'une chaîne linéaire monoatomique à une dimension, la ligne pointillée horizontale représente la vitesse du son dans ce matériau.

vibreront pas de la même manière. Nous nous trouvons donc devant un système de deux équations à deux inconnues (autant que de degrés de liberté dans la maille primitive). La figure 1.9 donne les deux relations de dispersion obtenues



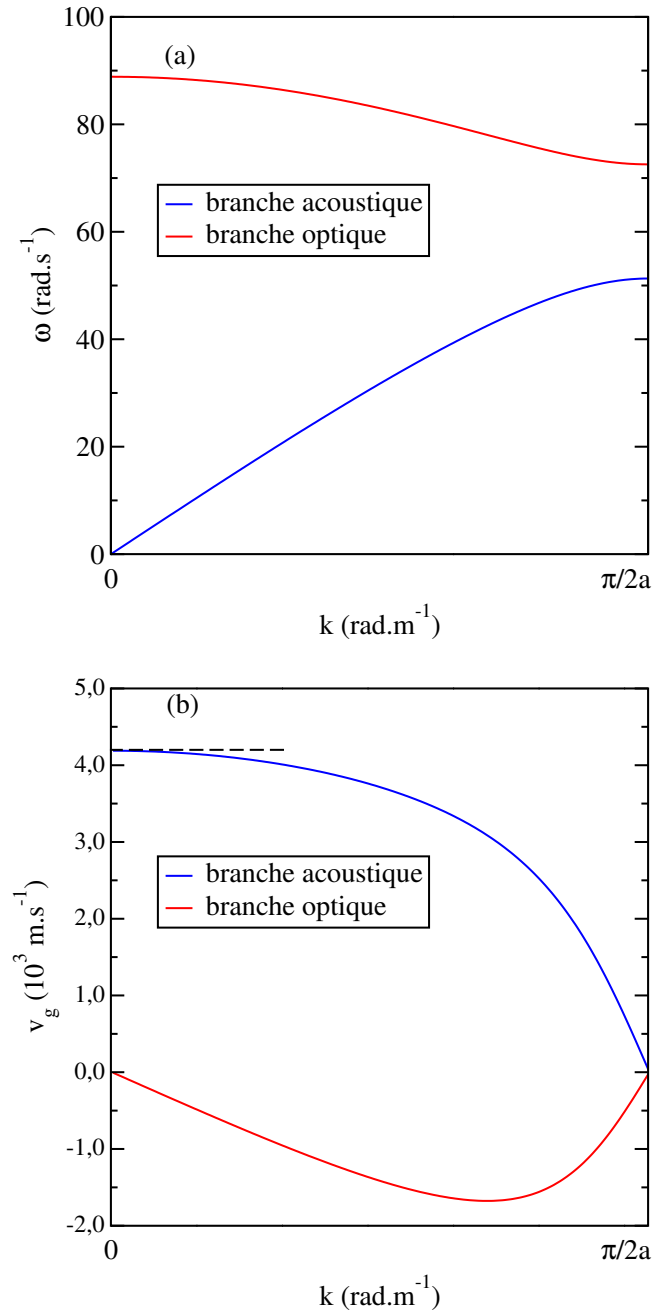
**Figure 1.8** – Schéma d'une chaîne linéaire diatomique composée d'atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$ , séparés par une distance  $a$  et interagissant avec un potentiel harmonique de constante de raideur  $C$ .

et les vitesses de groupe associées pour  $m_1 = 10 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $m_2 = 20 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $C = 44 \text{ N.m}^{-1}$ . La première branche s'appelle la branche acoustique. Elle est notamment caractérisée, comme dans le cas de la chaîne monoatomique, par une fréquence nulle pour un vecteur d'onde nul. Le nombre de branches acoustiques est égal à la dimensionnalité du système. À nouveau, dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, nous retrouvons la vitesse du son dans la chaîne, comme cela est indiqué dans la figure 1.8.b. La vitesse de groupe s'annule à nouveau en bord de zone de Brillouin, ce qui correspond à une onde stationnaire. La branche la plus haute se nomme la branche optique. Dans le cas général, le nombre de branches optiques est égal au nombre de degrés de liberté total dans la maille primitive moins le nombre de branches acoustiques. Pour ces branches, la fréquence n'est jamais nulle, même pour un vecteur d'onde égal à zéro. La vitesse de groupe s'annule au centre et en bord de zone de Brillouin et sa vitesse de groupe est négative et de valeur absolue plus faible que pour la branche acoustique.

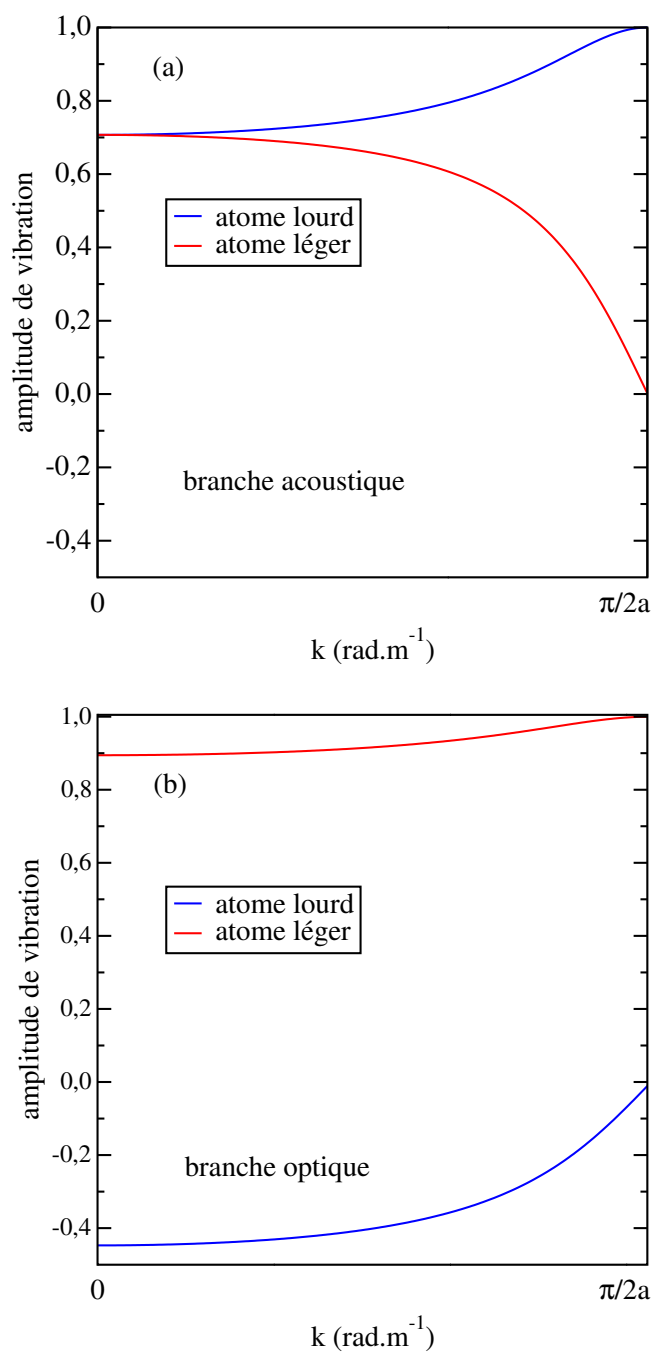
Afin de comprendre le nom donné à ces branches, il est intéressant d'analyser les amplitudes de vibration  $u_1(k)$  et  $u_2(k)$  de chaque atome pour l'ensemble de modes de la chaîne. La figure 1.10.a. montre les amplitudes de vibration des deux atomes de la maille pour la branche acoustique. Elles ont toujours le même signe, ce qui signifie que les atomes vibrent en phase. Le centre de gravité de la maille subit un déplacement important permettant de transporter efficacement l'énergie à travers le système et notamment les ondes acoustiques. Nous notons que lorsque nous nous rapprochons du bord de la première zone de Brillouin, la contribution de l'atome léger est de moins en moins prépondérante et s'annule en bord de zone de Brillouin, ce qui explique physiquement la réflexion de Bragg : l'énergie associée à ce mode ne peut pas circuler dans le cristal.

Pour la branche optique (figure 1.9.b.), les amplitudes des deux atomes ont des signes opposés : ils vibrent en opposition de phase. Ainsi, ces modes permettent d'avoir de grandes variations du moment dipolaire, ce qui en fait des modes optiquement actifs. C'est, cette fois-ci, l'atome léger qui contribue le plus pour les modes optiques.

Maintenant que nous avons introduit les propriétés fondamentales des phonons sur un cas simple, nous passons au calcul des relations de dispersion dans le cas général d'un cristal quelconque.



**Figure 1.9** – (a) Relations de dispersion pour une chaîne linéaire diatomique à une dimension. (b) Vitesse de groupe pour l'ensemble des phonons d'une chaîne linéaire diatomique à une dimension, la ligne pointillée horizontale représente la vitesse du son dans ce matériau.



**Figure 1.10** – (a) Amplitude de vibration des modes normaux pour la branche acoustique. (b) Amplitude de vibration des modes normaux pour la branche optique.

### 1.2.2 Dynamique du Réseau

La Dynamique du Réseau est une technique numérique permettant le calcul des relations de dispersion des phonons de cristaux. L'idée générale de cette méth-

ode repose sur la variation d'énergie potentielle due au déplacement d'atomes au voisinage de leur position d'équilibre.

Nous considérons un cristal parfait quelconque dont les positions de la maille  $l$  à l'équilibre sont notées  $\vec{R}_l$ . Chaque maille contient  $N_m$  atomes. La position instantanée  $\vec{R}_l^b(t)$  de l'atome  $b \in \{1..N_m\}$  dans la maille  $l$  correspond à la somme de  $\vec{R}_l$  avec le vecteur correspondant à la position de l'atome dans la maille  $\vec{R}^b(t)$  :

$$\vec{R}_l^b(t) = \vec{R}_l + \vec{R}^b(t). \quad (1.18)$$

Le déplacement de cet atome est noté  $\vec{u}_l^b(t)$ . Les atomes du cristal interagissent via un potentiel  $U(\{u_l^b(t)\})$ . Cette énergie potentielle peut être développée sous la forme d'une série de Taylor en fonction du déplacement atomique par rapport à leur position d'équilibre. Nous nous contenterons de l'ordre 2, c'est-à-dire que les interactions sont uniquement harmoniques :

$$E_{tot} = E_0 + \sum_{l,b,\alpha} \left( \frac{\partial U}{\partial u_l^{b\alpha}} \right)_0 u_l^{b\alpha}(t) + \frac{1}{2} \sum_{l,b,\alpha} \sum_{l',b',\beta} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0 u_l^{b\alpha}(t) u_{l'}^{b'\beta}(t), \quad (1.19)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les directions dans l'espace direct (x, y ou z) et l'indice 0 réfère aux valeurs à l'équilibre. Le premier terme du développement est nul car les forces à l'équilibre sont nulles. Nous écrivons à nouveau les déplacements atomiques sous la forme d'ondes planes progressives :

$$\vec{u}_l^b(t) = \frac{1}{\sqrt{(m^b)}} \vec{u}_k^b \exp \left( i \left( \omega t - \vec{k} \cdot \vec{R}_l \right) \right). \quad (1.20)$$

Nous pouvons maintenant écrire l'équation de la dynamique pour cet atome :

$$\begin{aligned} m^b \ddot{u}_l^{b\alpha}(t) &= - \frac{\partial U}{\partial u_l^{b\alpha}} \\ &= - \sum_{l',b',\beta} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0 u_{l'}^{b'\beta}(t), \end{aligned} \quad (1.21)$$

$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_l^{b\alpha} \partial u_{l'}^{b'\beta}} \right)_0$  correspond à l'élément de la matrice des constantes de force  $C_{lb,l'b'}^{\alpha\beta}$  et représente la variation d'énergie potentielle ressentie lorsque l'atome  $b$  de la maille  $l$  est déplacé dans la direction  $\alpha$  et que l'atome  $b'$  de la maille  $l'$  va dans la direction  $\beta$ . En insérant l'équation 1.20 dans l'équation 1.21, nous obtenons :

$$\omega^2 u_k^{b\alpha} = \sum_{l',b',\beta} \frac{C_{lb,l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} u_k^{b'\beta} \exp \left( i \left( \vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) \right) \right) \quad (1.22)$$

Il est possible de simplifier cette équation en considérant la symétrie de translation du cristal. En effet, la constante de force ne dépend que de la distance relative des mailles  $l$  et  $l'$  :

$$C_{lb,l'b'}^{\alpha\beta} = C_{0b,(l-l')b'}^{\alpha\beta}. \quad (1.23)$$

En utilisant cette dernière équation dans l'équation 1.22 et en effectuant un changement d'indice  $l - l' \rightarrow l'$ , nous obtenons :

$$\omega^2 u_{\vec{k}}^{b\alpha} = \sum_{l', b', \beta} \frac{C_{0b, l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} u_{\vec{k}}^{b'\beta} \exp \left( i \left( \vec{k} \cdot \vec{R}_{l'} \right) \right) \quad (1.24)$$

Nous pouvons à présent définir une quantité importante dans la Dynamique de Réseau, à savoir la matrice dynamique  $D_{b,b'}^{\alpha\beta}(\vec{k})$  qui est la transformée de Fourier spatiale de la matrice des constantes de force :

$$D_{b,b'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{l'} \frac{C_{0b, l'b'}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m^b m^{b'}}} \exp \left( i \left( \vec{k} \cdot \vec{R}_{l'} \right) \right). \quad (1.25)$$

Le système de  $3N_m$  équations de la Dynamique de Réseau à résoudre est donc :

$$\sum_{b', \beta} \left( D_{b,b'}^{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2 \delta_{b,b'}^{\alpha,\beta} \right) u_{\vec{k}}^{b'\beta} = 0. \quad (1.26)$$

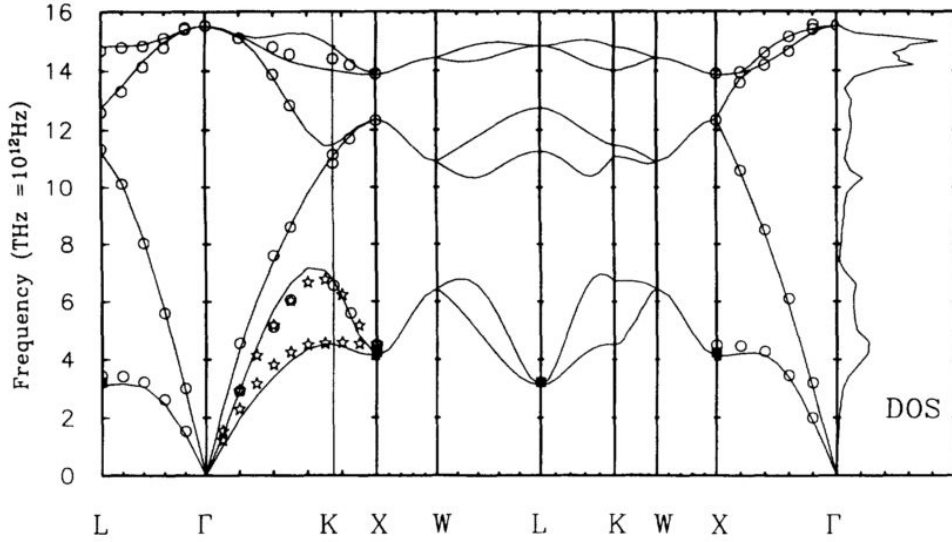
avec  $\delta_{b,b'}^{\alpha,\beta} = 1$  si  $\alpha = \beta$  et  $b = b'$  et sinon, 0.

Ainsi, il suffit de diagonaliser la matrice dynamique pour chaque valeur du vecteur d'onde  $\vec{k}$  pour obtenir les  $3N_m$  valeurs propres correspondant au carré de la pulsation de chaque mode. La symétrie de la matrice dynamique permet aux valeurs propres d'être réelles et aux vecteurs propres, correspondant à l'amplitude de vibration de chaque atome pour un mode donné, d'être orthonormaux.

La figure 1.11 représente les relations de dispersion pour le cristal de silicium. Les points de l'espace réciproque sont schématisés sur la figure 1.5. Ayant deux atomes dans sa maille élémentaire à cause de sa structure diamant, 6 branches sont présentes : trois branches acoustiques et trois optiques. Contrairement au cas unidimensionnel de la section précédente, les phonons ont, dans le cas général, une polarisation par rapport au vecteur d'onde donnant la direction de propagation de l'onde. Ainsi, les phonons peuvent être longitudinaux si les atomes se déplacent pour un mode donné dans la même direction que  $\vec{k}$  et sinon, transverses. Pour les branches acoustiques, la branche longitudinale a toujours une fréquence plus élevée que les branches transverses.

### 1.2.3 Anharmonicité des phonons

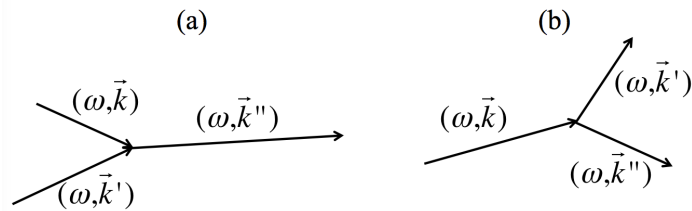
Nous avons décrit dans la section précédente la méthode dite de la Dynamique du Réseau. Cette technique ne prend en compte que la partie harmonique du potentiel. Les phonons étaient donc considérés comme indépendants les uns des autres. Ils n'interagissaient pas entre eux, ce qui leur conférait un temps de vie infini. Ainsi, la conductivité thermique d'un matériau purement harmonique est infinie car la moindre perturbation apportée au système qui excitera certains modes ne pourra pas être relaxée. Les phonons n'ont pas un temps de vie infini



**Figure 1.11** – Relations de dispersion des phonons d'un cristal massif de silicium (extrait de Wei et al. [245]).

dans la réalité ; ce temps est limité par les différents types de collision avec des éléments qui viennent perturber la périodicité et l'harmonicité du cristal tels que les diffusions phonon-phonon, phonon-électron, phonon-impureté, phonon-lacune, etc. Chacun de ces processus affecte les phonons de différentes manières. Une présentation complète de ces phénomènes est donnée dans la référence [208].

Nous nous plaçons ici dans un système sans imperfection et nous considérons uniquement les processus de diffusion entre phonons. Pour prendre en compte les interactions phonon-phonon, il faut s'intéresser aux termes d'ordre trois ou supérieur dans le développement de Taylor de l'énergie potentielle (équation 1.19). Par exemple, à l'ordre trois, les processus inélastiques observés sont schématisés sur la figure 1.12. Lors de cette interaction phonon-phonon, deux



**Figure 1.12** – (a) Processus inélastique correspondant à la destruction de deux phonons  $(\omega, \vec{k})$  et  $(\omega', \vec{k}')$  et à la création d'un phonon  $(\omega'', \vec{k}'')$ . (b) Processus inélastique correspondant à la destruction d'un phonon  $(\omega, \vec{k})$  et à la création de deux phonons  $(\omega', \vec{k}')$  et  $(\omega'', \vec{k}'')$ .

phonons incidents  $(\omega, \vec{k})$  et  $(\omega', \vec{k}')$  peuvent se combiner pour donner naissance à un troisième phonon  $(\omega'', \vec{k}'')$  (processus a) ou un phonon  $(\omega, \vec{k})$  peut se diviser en deux phonons  $(\omega', \vec{k}')$  et  $(\omega'', \vec{k}'')$  (processus b).

Ces processus de diffusion, formulés par Peierls [178], doivent respecter les principes de conservation d'énergie et de la pseudo-impulsion, le vecteur d'onde d'un phonon étant toujours défini à un vecteur du réseau réciproque près. Ils peuvent être résumés sous la forme :

$$\begin{aligned} \omega \pm \omega' &\rightarrow \omega'' \\ \vec{k} \pm \vec{k}' &\rightarrow \vec{k}'' + \vec{G}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque. Si  $\vec{G} = \vec{0}$ , le processus est appelé normal. Il crée un phonon dont le vecteur d'onde se rapproche du bord de la zone de Brillouin. Dans le cas contraire, la somme des deux vecteurs d'onde dépasse le bord de la zone de Brillouin, le processus est nommé processus Umklapp. Ils ont des impacts différents sur la conductivité thermique, lesquels sont délicats à appréhender. Un article très pédagogique [159] permet d'appréhender le rôle respectif de ces deux phénomènes afin de donner une conductivité thermique finie aux cristaux anharmoniques.

Le temps de vie des phonons est une quantité essentielle afin de calculer les propriétés thermiques intrinsèques. Ce temps multiplié par la vitesse de groupe du phonon conduit au libre parcours moyen du mode, c'est-à-dire à la distance moyenne qu'il peut parcourir avant de subir une collision.

L'anharmonicité joue un rôle prépondérant dans l'étude du transport de phonons et nous reviendrons sur ce sujet dans la plupart des chapitres de ce manuscrit.

### 1.3 Étude des propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire

Différentes méthodes théoriques et numériques ont été développées au cours de la deuxième moitié du vingtième siècle pour calculer les propriétés des phonons et les propriétés thermiques émergentes. Parmi elles, la Dynamique Moléculaire s'est révélée être une technique numérique particulièrement efficace pour étudier les systèmes complexes, dont la maille élémentaire peut être composée de dizaines ou centaines d'atomes. Son lien étroit avec la physique statistique en fait un outil de choix dans l'analyse de phénomènes physiques où l'évolution temporelle des déplacements atomiques est une grandeur clé.

#### 1.3.1 Présentation de la Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une méthode numérique permettant de calculer la trajectoire d'un ensemble de particules dans l'espace des phases  $\{\vec{R}_i, \vec{P}_i\}$ , avec  $i \in \{1..N_{part}\}$  où  $N_{part}$  est le nombre de particules que nous simulons.



À partir des trajectoires dans l'espace des phases, nous avons accès aux propriétés thermiques et thermodynamiques du système étudié. Dans la suite, les particules simulées seront les atomes composant le système étudié et seront considérées comme ponctuelles. L'une des forces de la Dynamique Moléculaire est d'être suffisamment générale pour pouvoir simuler en théorie n'importe quel type de système, que ce soit des gaz, des liquides, de la matière molle ou des solides cristallins.

Soit un système quelconque composé de  $N_{part}$  particules en interaction dans une boîte de dimensions  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ . Ces atomes interagissent via un potentiel dit interatomique  $U(\{\vec{R}_n\}_{n \in \{1, N_{part}\}})$  défini au préalable. Il remplace le potentiel des électrons qui ne sont pas présents dans ce type de simulation. Le chapitre 4 traitera de la prise en compte explicite des électrons dans les simulations de Dynamique Moléculaire. La forme du potentiel interatomique est choisie de façon à reproduire le plus fidèlement possible les propriétés réelles du système. Par exemple, pour un cristal de silicium, nous souhaitons que le cristal simulé ait le même paramètre de maille que celui donné par la valeur expérimentale, la même géométrie et les mêmes constantes élastiques. Il existe dans la littérature des dizaines de potentiels interatomiques différents, chacun associé à un type de système particulier. Ce choix est crucial pour assurer le bon comportement de nos simulations. La partie A décrit l'ensemble des potentiels utilisés dans ce manuscrit afin d'en expliquer la physique associée.

Il s'agit donc de résoudre un problème de mécanique à  $N_{part}$  corps, où  $N_{part}$  peut atteindre plusieurs centaines de milliers de particules. Il est donc impossible d'espérer calculer analytiquement les trajectoires dans l'espace des phases de cet ensemble d'atomes, comme nous avons pu le faire dans le cas de la chaîne linéaire dans la section 1.2.1.2. Par conséquent, il faut faire appel à des méthodes numériques. La Dynamique Moléculaire est une méthode numérique qui repose sur la discrétisation temporelle de la seconde loi de Newton pour un ensemble de  $N_{part}$  particules en interaction. Le principe fondamental de la dynamique s'écrit pour chaque particule comme :

$$m_i \ddot{\vec{R}}_i(t) = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_i} U(\{\vec{R}_n\}_n) = \vec{F}_i \quad (1.28)$$

où  $m_i$  est la masse de la particule  $i$  et  $\vec{F}_i$  la force exercée par l'ensemble des atomes sur cette particule. Nous avons donc un système de  $3N_{part}$  équations couplées, très souvent non linéaires, à résoudre. La discrétisation spatiale est naturellement implémentée car les atomes sont ponctuels. Il suffit donc de discrétiser temporellement ces équations pour calculer l'ensemble des trajectoires dans l'espace des phases. L'algorithme le plus utilisé pour résoudre ces équations différentielles couplées est appelé l'algorithme de Verlet [233]. Le développement en série de Taylor de la position de la particule  $i$  au temps  $t + \delta t$  s'écrit :

$$\vec{R}_i(t + \delta t) = \vec{R}_i(t) + \delta t \dot{\vec{R}}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{\vec{R}}_i(t) + \frac{\delta t^3}{3!} \dddot{\vec{R}}_i(t) + O(\delta t^4). \quad (1.29)$$

De même, au temps  $t - \delta t$ , nous obtenons

$$\vec{R}_i(t - \delta t) = \vec{R}_i(t) - \delta t \vec{R}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{\vec{R}}_i(t) - \frac{\delta t^3}{3!} \dddot{\vec{R}}_i(t) + O(\delta t^4). \quad (1.30)$$

En utilisant l'équation 1.28, nous en déduisons :

$$\vec{R}_i(t + \delta t) = 2\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} \vec{F}_i(t) + O(\delta t^4). \quad (1.31)$$

Seules les forces exercées sur la particule  $i$  à l'instant  $t$  et la position de la particule à l'instant  $t$  et  $t - \delta t$  sont nécessaires au calcul de la position à  $t + \delta t$ . Il est important d'avoir un pas de temps  $\delta t$  bien plus faible que le plus petit temps caractéristique dans le système. Lorsque nous nous intéressons aux phonons, la fréquence maximale  $f_{max}$  des phonons optiques dicte donc la valeur à choisir pour  $\delta t$ . Généralement,  $\delta t = 1/(100f_{max}) \approx 1fs$  permet d'obtenir une intégration stable des équations du mouvement.

Il est aussi possible de calculer la vitesse de la particule  $i$  à l'instant  $t$  :

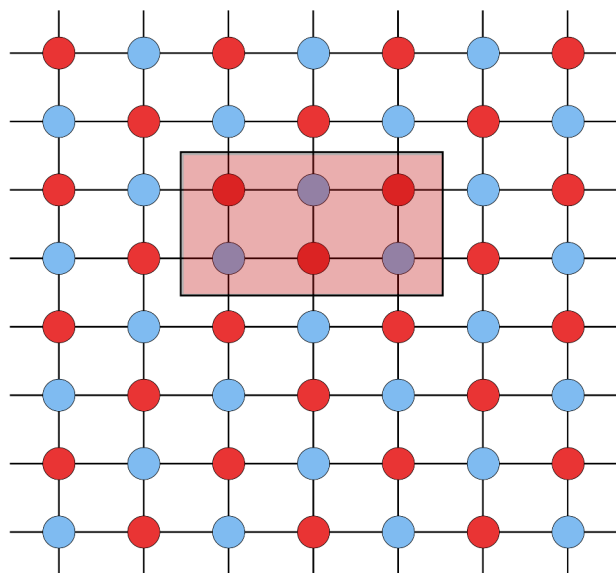
$$\vec{V}_i(t) = \frac{\vec{R}_i(t + \delta t) - \vec{R}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad (1.32)$$

L'algorithme de Verlet présente une très bonne stabilité numérique et une intégration rapide des équations. Il existe d'autres façons de propager dans le temps ces équations comme par exemple la méthode dite du "saut de grenouille" (*leapfrog* en anglais) où les positions et vitesses sont évaluées de façon alternée avec un décalage de  $\delta t/2$ .

Il faut également définir les conditions aux limites du système. Le plus souvent sont choisies des conditions aux limites périodiques. Cela permet de simuler des matériaux massifs avec un nombre de particules relativement restreint. La figure 1.13 schématise les conditions aux limites périodiques où le système original est répliqué dans chaque direction de l'espace. Il est nécessaire de limiter le rayon de portée du potentiel interatomique afin qu'un atome n'interagisse pas avec lui-même. La convention de l'image minimale impose de prendre un rayon de coupure du potentiel d'au plus la moitié de la longueur de la boîte afin d'éviter ce problème. La définition d'un rayon de coupure est également nécessaire pour diminuer le nombre d'interactions à calculer, ce qui accélère grandement les simulations, car l'évaluation des forces est, de loin, l'étape la plus longue en Dynamique Moléculaire. Ainsi, deux atomes séparés par une distance supérieure au rayon de coupure n'interagissent pas entre eux.

Afin de pouvoir calculer les trajectoires de chaque particule grâce à ces équations, il est nécessaire de définir les conditions initiales en position et en vitesse. Les positions initiales dépendent du système à simuler. Les vitesses initiales dans la direction  $\alpha$  de chaque particule sont tirées aléatoirement dans une distribution Maxwellienne  $P(V_i^\alpha)$  :

$$P(V_i^\alpha) = \left( \frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{m_i V_i^{\alpha 2}}{2k_B T} \right) \quad (1.33)$$



**Figure 1.13** – *Représentation des conditions aux limites périodiques. Le rectangle rouge représente le système simulé et les conditions aux limites périodiques répliquent à l'infini le système original.*

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann. Il s'agit d'une distribution gaussienne de la vitesse de moyenne nulle dont la variance est proportionnelle à la température. Ainsi, la température cinétique initiale moyenne du système correspond à celle de la distribution lorsque le nombre de particules est suffisamment élevé. L'énergie initiale est uniquement composée d'énergie cinétique. Il est important, lors de cette étape, de s'assurer que le moment et l'impulsion totale du système soient nuls afin d'éviter un mouvement d'ensemble du système.

Les conditions initiales et les conditions aux limites étant définies, il est possible d'intégrer les équations de la dynamique : le système va alors relaxer vers son état d'équilibre. Le théorème d'équipartition de l'énergie assure que, pour un système purement harmonique, une énergie  $k_B T$  est associée à chaque variable  $\{R_i^\alpha, P_i^\alpha\}$ , où  $\alpha$  est une direction de l'espace. Par conséquent, l'énergie potentielle moyenne d'un ensemble d'oscillateur harmonique est égale à son énergie cinétique moyenne dans l'approximation classique. Ainsi, la température du système sera donc égale à la moitié de la température initiale à l'équilibre. Dans le cas anharmonique, elle ne sera pas exactement égale à l'équilibre à la moitié de la température initiale, mais restera proche de cette valeur. Il est

nécessaire de rester à des températures élevées, au-dessus de la température de Debye  $T_D$  du système étudié, comme cela est décrit dans le chapitre 6.

La phase de mise à l'équilibre s'achève lorsque l'ensemble des grandeurs thermodynamiques telles que la température, les énergies potentielle et cinétique et la pression a convergé. Une fois cette étape terminée, la trajectoire dans l'espace des phases de chaque atome est calculée à l'équilibre. Finalement, les propriétés thermodynamiques et thermiques du système étudié sont déduites grâce aux outils de la physique statistique.

Les grandeurs thermodynamiques qui permettent d'assurer le bon comportement du système sont :

- l'énergie cinétique du système

$$E_c(t) = \sum_{n=1}^{N_{part}} \frac{1}{2} m_n \vec{V}_n^2(t), \quad (1.34)$$

- la température du système, définie grâce à la théorie cinétique et à l'équipartition de l'énergie par

$$T(t) = \frac{1}{3N_{part}k_B} \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \vec{V}_n^2(t), \quad (1.35)$$

avec  $N_{part}$  le nombre de particules dans le système.

- l'énergie potentielle du système

$$E_p(t) = \sum_{n=1}^{N_{part}} U_n(\{\vec{R}_i(t)\}), \quad (1.36)$$

- la pression du système définie à partir du théorème du Viriel

$$P(t) = \frac{N_{part}k_B T(t)}{V} + \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_{part}} \vec{F}_n(t) \cdot \vec{R}_n(t) \quad (1.37)$$

avec  $\vec{F}_n(t)$  la force ressentie par la particule  $n$  à l'instant  $t$ .

- l'énergie totale du système égale à la somme de l'énergie cinétique et potentielle.

Les simulations de Dynamique Moléculaire sont réalisées à partir du logiciel libre LAMMPS développé par le Sandia National Laboratories [183]. L'avantage de ce code est d'être construit pour des simulations massivement parallèles, écrit en C++ avec l'interface MPI. Ainsi, nous pourrions développer par la suite nos propres algorithmes et les incorporer directement dans LAMMPS.

### 1.3.2 Lien entre la Dynamique Moléculaire et la physique statistique

La Dynamique Moléculaire est intrinsèquement liée à la physique statistique. Pouvoir calculer l'évolution temporelle d'un grand nombre de degrés de liberté

en une seule simulation permet d'utiliser les outils de la physique statistique pour avoir accès à des grandeurs macroscopiques dont l'origine provient du monde microscopique. Dans notre cas, les propriétés thermiques des matériaux proviennent en partie du transport des phonons et des électrons. Si le matériau considéré est un diélectrique, seuls les phonons assurent le transfert d'énergie. Comme nous l'avons abordé dans la partie d'introduction sur la physique des phonons, les phonons sont définis à partir des mouvements atomiques. Ainsi, à partir de l'évolution temporelle des déplacements des atomes, nous pourrions en déduire des grandeurs macroscopiques telle que la conductivité thermique du matériau.

### 1.3.2.1 Ensemble statistique et grandeur moyenne

#### 1.3.2.1.1 État microscopique d'un système classique et moyenne statistique

Dans le cas d'un système classique composé de  $N_{part}$  atomes, son état microscopique est décrit à partir de l'ensemble des coordonnées dans l'espace des phases de chaque particule  $\{\{\vec{R}_n\}, \{\vec{P}_n\}\}$ , où  $\vec{P}_n$  est l'impulsion de la particule  $n$ . Durant une simulation de Dynamique Moléculaire, le système va naturellement évoluer dans l'espace des phases selon les différents états microscopiques qui lui sont accessibles. En physique statistique, nous n'avons pas la connaissance de l'état dans lequel se trouve le système à cause de son grand nombre de degrés de liberté. Une approche probabiliste est adoptée afin de calculer les grandeurs moyennes du système étudié. Ainsi, une probabilité  $P_e$  est associée à chacun des états microscopiques du système.

Nous nous intéressons à une grandeur mesurable  $A$  qui prend la valeur  $A_e$  lorsque le système est dans l'état microscopique  $e$ . La valeur moyenne au sens statistique  $\langle A \rangle$  est donc définie par :

$$\langle A \rangle = \sum_e P_e A_e \quad (1.38)$$

Tout l'enjeu est d'avoir accès à la probabilité de chaque état. C'est ici qu'intervient la Dynamique Moléculaire. En laissant le système évoluer dans le temps, il va visiter l'espace des phases et aura une probabilité  $P_e$  de se retrouver dans l'état  $e$ . Elle permet donc de reconstruire les probabilités des états microscopiques, du moins celles des états les plus probables. Avec une statistique suffisante, il est donc possible de calculer les grandeurs moyennes temporelles

$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N A(n\delta t), \quad (1.39)$$

avec  $A(n\delta t)$  la valeur de la grandeur  $A$  à l'instant  $n\delta t$ .

Les valeurs moyennes peuvent aussi être calculées à partir de moyennes d'ensemble. Dans ce cas, un grand nombre de configurations microscopiques différentes sont

construites et la moyenne d'ensemble se définit comme la moyenne associée à cet ensemble de configurations. Si le système est ergodique, la moyenne temporelle est équivalente à la moyenne d'ensemble.

Dans la pratique, des moyennes d'ensemble doivent être effectuées lors d'un calcul de Dynamique Moléculaire. Ainsi, plusieurs simulations avec des conditions initiales différentes en vitesse sont effectuées. Les vitesses sont tirées de façon aléatoire afin de réaliser les moyennes d'ensemble et visiter les différentes configurations de l'espace des phases. Nous nous assurons par la suite d'avoir une statistique suffisante pour obtenir des résultats convergés au sens statistique. Les simulations de Dynamique Moléculaire peuvent être réalisées dans différents ensembles statistiques qui apportent des contraintes sur les propriétés du système. Ces contraintes modifient les probabilités d'occurrence des états microcanoniques et donc peuvent affecter les grandeurs moyennes associées.

#### 1.3.2.1.2 Ensemble microcanonique NVE

Dans l'ensemble microcanonique, le nombre de particules, le volume du système et son énergie totale sont constants. Le système est donc considéré comme isolé. Par contre, les grandeurs conjuguées (potentiel chimique, pression, température) fluctuent au cours du temps. L'algorithme de Verlet est adapté à cet ensemble statistique, car il conserve en théorie l'énergie totale du système au cours de la simulation.

Dans cet ensemble statistique, tous les états microscopiques sont équiprobables. Il s'agit de l'ensemble le plus souvent utilisé lors des calculs des trajectoires à l'équilibre car il ne perturbe pas le système et n'affecte pas les fluctuations des grandeurs d'intérêt, ce qui est primordial lors des simulations de Dynamique Moléculaire à l'équilibre. Il est essentiel de vérifier la conservation de l'énergie totale du système. Si une dérive apparaît au cours de la simulation, cela peut signifier que le pas de temps choisi est trop grand et que des erreurs dues à la discrétisation temporelle des équations de Newton s'accumulent.

#### 1.3.2.1.3 Ensemble canonique NVT

Dans l'ensemble canonique, le nombre de particules, le volume et la température du système sont fixés. La probabilité  $P_e$  que le système soit dans un état d'énergie  $E_e$  est donnée dans l'ensemble NVT par :

$$P_e = \frac{\exp(-\frac{E_e}{k_B T})}{Z(T)} \quad (1.40)$$

avec la fonction de partition  $Z(T)$  égale à

$$Z(T) = \sum_e \exp(-\frac{E_e}{k_B T}). \quad (1.41)$$

Différents algorithmes ont été développés dans les années 1980 afin de faire évoluer le système dans l'ensemble canonique. L'un des premiers thermostats

fut réalisé par Andersen [3] dans lequel une force excitatrice aléatoire vient changer les vitesses atomiques avec une certaine probabilité. Cependant, cette excitation avait pour effet de casser les corrélations temporelles du déplacement atomique ce qui n'est pas une propriété souhaitée lorsque nous cherchons l'information dans ces fluctuations, comme cela sera présenté dans la prochaine section.

L'un des thermostats les plus utilisés est le thermostat de Nosé-Hoover [172, 88]. Nosé a tout d'abord introduit un degré de liberté supplémentaire couplé à ceux du système, ce qui modifie les équations du mouvement et permet de retrouver la fonction de partition de l'ensemble canonique. De plus, contrairement au thermostat d'Andersen, les processus sont déterministes et non pas stochastiques. Hoover a, par la suite, repris le modèle de Nosé et l'a réadapté pour le rendre plus simple à utiliser.

Le dernier thermostat utilisé dans ce manuscrit est le thermostat de Langevin. Chaque degré de liberté est couplé au thermostat qui les excite à partir de forces aléatoires respectant le théorème de fluctuation-dissipation. Le chapitre 6 décrira plus en détail le fonctionnement du thermostat de Langevin.

**1.3.2.1.4 Ensemble NPT** L'ensemble NPT est l'ensemble statistique qui se rapproche le plus des contraintes imposées lors d'une expérience. Le nombre de particules, la pression et la température du système sont fixés. La probabilité  $P_e$  pour le système d'être dans un état d'énergie  $E_e$  pour un volume  $V$  est donnée par :

$$P_e = \frac{\exp\left(-\frac{PV + E_e}{k_B T}\right)}{\chi(T)} \quad (1.42)$$

avec la fonction de partition  $Z(T)$  égale à :

$$\chi(T) = \sum_e \exp\left(-\frac{PV + E_e}{k_B T}\right). \quad (1.43)$$

Nous travaillons donc avec l'enthalpie et non plus l'énergie totale du système. A nouveau, nous avons utilisé le thermostat-barostat de Nosé-Hoover afin de réaliser les simulations dans l'ensemble NPT. Comme pour le contrôle de la température, un degré de liberté supplémentaire est couplé au système afin d'ajuster la pression du système.

Lors des simulations de Dynamique Moléculaire effectuées par la suite, cet ensemble a été utilisé afin d'ajuster le volume du système pour une certaine température. En effet, la dilatation thermique du système tend à modifier le volume de celui-ci, chose qui n'est pas possible dans l'ensemble canonique si l'on souhaite rester à pression atmosphérique.

### 1.3.2.2 Théorie de la réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire est construite sur un formalisme très général qui peut être appliqué à un très grand nombre de phénomènes physiques dif-

férents. Elle permet d'étudier de nombreux phénomènes hors équilibre tel que le transport de chaleur, de particules, de charge électrique ou bien l'excitation d'un matériau par un champ électrique. L'objectif de cette théorie est de prédire comment va réagir un système à une excitation extérieure.

### 1.3.2.2.1 Réponse linéaire et susceptibilité

Soit un système soumis à une excitation notée  $E(t)$ . Il peut s'agir par exemple d'une différence de potentiel ou bien d'une différence de température dans le système. Le système va réagir à cette excitation, c'est ce que nous appellerons la réponse  $R(t)$ . Pour une différence de température, un flux thermique va apparaître afin de transporter l'énergie vers la partie froide du système et de retrouver un état d'équilibre thermodynamique.

Dans le domaine linéaire, la réponse du système est liée à la force excitatrice dans la relation :

$$R(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t, t') E(t') dt', \quad (1.44)$$

avec  $\chi(t, t')$  la fonction de réponse linéaire du système. L'invariance par translation dans le temps permet d'écrire  $\chi(t, t')$  comme  $\chi(t - t')$ . Cette relation linéaire est vraie lorsque l'excitation n'éloigne pas trop le système de son état d'équilibre.

En effectuant une transformée de Fourier de l'équation 1.44, nous obtenons la relation :

$$\tilde{R}(\omega) = \chi(\omega) \tilde{E}(\omega), \quad (1.45)$$

où  $\tilde{R}(\omega)$ ,  $\chi(\omega)$  et  $\tilde{E}(\omega)$  sont respectivement les transformées de Fourier de la réponse, de la réponse impulsionnelle et de l'excitation.  $\chi(\omega)$  se nomme la susceptibilité du système. Elle relie la réponse du système à une excitation à la pulsation  $\omega$ . Sa partie réelle est liée à sa partie imaginaire par les relations de Kramers-Krönig. Le second principe de la thermodynamique impose que la partie imaginaire de la susceptibilité soit toujours positive. Elle décrit les processus de dissipation dans le système.

### 1.3.2.2.2 Théorème de fluctuation-dissipation

A l'équilibre, la réponse du système fluctue autour de sa valeur d'équilibre. Par exemple, à l'équilibre thermique, le flux thermique va fluctuer avec une moyenne nulle. Nous pouvons relier ces fluctuations à l'équilibre avec la réponse impulsionnelle par l'équation suivante :

$$\chi(t) = \frac{1}{k_B T} \frac{d\langle X(t)X(0) \rangle}{dt}. \quad (1.46)$$

$\langle X(t)X(0) \rangle$  représente la fonction d'autocorrélation de la grandeur  $X(t)$  qui fluctue dans le temps. Elle est définie par :

$$\langle X(t)X(0) \rangle = \frac{1}{T-t} \int_0^{T-t} X(t' + t)X(t') dt', \quad (1.47)$$



avec  $T$  la durée du signal  $X(t)$ . Elle permet de mesurer la mémoire du système, c'est-à-dire la durée durant laquelle des corrélations persistent dans le signal. Dans la relation 1.46, la réponse du système à une excitation extérieure, c'est-à-dire à un phénomène hors équilibre, est associée aux fluctuations à l'équilibre de la fonction de réponse. Ce résultat très général est extrêmement important dans nos simulations de Dynamique Moléculaire. Lorsque nous atteignons l'état d'équilibre, les grandeurs tel que le flux thermique fluctuent de façon aléatoire de prime abord. Cependant, en étudiant attentivement ces fluctuations, nous avons donc accès aux propriétés de la réponse impulsionnelle, donc de la conductivité thermique du matériau simulé.

Le théorème de Wiener-Kinchine relie la densité spectrale de puissance  $I_X(\omega)$  d'une grandeur  $X(t)$  avec sa fonction d'autocorrélation. La densité spectrale de puissance de  $X(t)$ , connue sur l'intervalle  $[0, t_{tot}]$ , se définit par :

$$I_X(\omega) = \lim_{t_{tot} \rightarrow +\infty} \frac{|\tilde{X}(\omega)|^2}{t_{tot}}. \quad (1.48)$$

La densité spectrale de puissance représente les modes prépondérants dans le système étudié. Le théorème de Wiener-Kinchine montre qu'elle est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation :

$$I_X(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle X(t)X(0) \rangle \exp(i\omega t) dt. \quad (1.49)$$

Ce résultat sera souvent utilisé par la suite car il est plus rapide de calculer des transformées de Fourier que des autocorrélations, grâce aux algorithmes de transformée de Fourier rapide.

Nous en arrivons finalement au théorème de fluctuation-dissipation qui relie la partie imaginaire de la susceptibilité  $\chi(\omega)$  à la densité de puissance de la réponse du système :

$$\text{Im}(\chi(\omega)) = \frac{\omega}{2k_B T} I_X(\omega) \quad (1.50)$$

où  $T$  est, cette fois-ci, la température du système à l'équilibre. Il existe donc un lien très étroit entre les fluctuations du système et les processus dissipatifs, représentés par la partie imaginaire de la susceptibilité.

Ces outils de la physique statistique étant généraux, ils seront utilisés dans la suite du manuscrit afin de calculer les propriétés thermiques de tous types de matériaux.

### 1.3.3 Calculs des propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire

Maintenant que nous avons introduit les phonons, la technique de la Dynamique Moléculaire et les outils de la physique statistique, nous sommes en mesure de calculer les propriétés thermiques par Dynamique Moléculaire. Nous commencerons par présenter le calcul des propriétés de vibration, puis celui de la

conductivité thermique par la méthode de Green-Kubo et finalement celui du spectre des temps de relaxation des phonons.

### 1.3.3.1 Densité d'états des phonons

La densité d'états des phonons  $g(\omega)$  se définit comme le nombre de modes normaux dans l'intervalle infinitésimal  $[\omega, \omega + d\omega]$ . Elle donne une cartographie des modes prépondérants dans l'espace des fréquences, à savoir les phonons qui seront le plus présents dans le système.

Elle se définit à partir de l'équation suivante :

$$g(\omega) = \sum_{m=1}^{3N_{part}} \delta(\omega - \omega_m) \quad (1.51)$$

avec  $\omega_i$  le  $i$ -ème mode propre du système. Nous ne faisons ici aucune hypothèse sur le système considéré, contrairement aux calculs de la Dynamique du réseau qui supposent un système périodique. Les interactions entre particules sont considérées harmoniques, comme dans le cadre de la Dynamique du Réseau. Nous allons montrer que nous pouvons calculer la densité d'états des phonons à partir de l'autocorrélation des vitesses atomiques :

$$g(\omega) = \frac{1}{3k_B T} \int_0^{+\infty} \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \langle \vec{V}_n(t) \vec{V}_n(0) \rangle \exp(i\omega t) dt. \quad (1.52)$$

Repartons de l'équation du mouvement de l'atome  $n$  dans la direction  $\alpha$  :

$$\begin{aligned} m_n \ddot{u}_{n\alpha}(t) &= - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}} \\ &= - \sum_{n'=1}^{N_{part}} \sum_{\beta=x,y,z} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha} \partial u_{n'\beta}} \right)_0 u_{n'\beta}(t). \end{aligned} \quad (1.53)$$

Nous notons à nouveau  $C_{nn'}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{m_n m_{n'}}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha} \partial u_{n'\beta}} \right)_0$  la constante de force normalisée par le produit des racines carrées des masses des atomes  $n$  et  $n'$ . Nous pouvons réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$\sqrt{m_n} \ddot{u}_{n\alpha}(t) = - \sum_{n'=1}^{N_{part}} \sum_{\beta=x,y,z} C_{nn'}^{\alpha\beta} \sqrt{m_{n'}} u_{n'\beta}(t). \quad (1.54)$$

Nous cherchons une solution de ce système d'équations différentielles couplées sous la forme  $\vec{u}_n(t) = \vec{u}_n^0 e^{i\omega t}$ . Nous obtenons donc à partir de l'équation 1.54 :

$$\omega^2 \sqrt{m_n} u_{n\alpha}^0(t) = \sum_{n'=1}^{N_{part}} \sum_{\beta=x,y,z} C_{nn'}^{\alpha\beta} \sqrt{m_{n'}} u_{n'\beta}^0(t). \quad (1.55)$$

Ce système d'équations prend donc la forme d'une équation matricielle :

$$CU = \omega^2 U \quad (1.56)$$

avec  $U$  un vecteur de longueur  $3N_{part}$  dont les éléments sont  $U_{3(n-1)+1} = \sqrt{m_n}u_{nx}^0$ ,  $U_{3(n-1)+2} = \sqrt{m_n}u_{ny}^0$  et  $U_{3(n-1)+3} = \sqrt{m_n}u_{nz}^0$ . La résolution de ce système donne donc  $3N_{part}$  modes propres, dont la fréquence propre est notée  $\{\omega_j\}_{j \in \{1..3N_{part}\}}$  et les vecteurs propres associés  $\{U^j\}_{j \in \{1..3N_{part}\}}$ . La matrice  $C$  étant réelle et symétrique, les vecteurs propres sont donc orthonormés, ce qui nous permet d'écrire la relation :

$$U^j \cdot U^k = \sum_{n=1}^{N_{part}} \sum_{\alpha=x,y,z} m_n u_{n\alpha}^{0j} u_{n\alpha}^{0k} = \delta(j-k) \quad (1.57)$$

Ainsi, nous pouvons écrire le déplacement de l'atome  $n$  par rapport à sa position d'équilibre comme une combinaison linéaire des modes propres du système :

$$\sqrt{m_n} \vec{u}_n(t) = \sum_{j=1}^{3N_{part}} A_j \sqrt{m_n} \vec{u}_n^{0j} \exp(-i\omega_j t), \quad (1.58)$$

avec  $A_j$  le coefficient complexe de la combinaison linéaire. La vitesse de l'atome  $n$  s'écrit comme :

$$\sqrt{m_n} \vec{V}_n(t) = - \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j A_j \sqrt{m_n} \vec{u}_n^{0j} \exp(-i\omega_j t). \quad (1.59)$$

Nous construisons à présent l'autocorrélation des vitesses afin de retrouver la densité d'états des phonons :

$$\sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \langle \vec{V}_n(0) \cdot \vec{V}_n(t) \rangle = \left\langle \sum_{n=1}^{N_{part}} \sum_{k=1}^{3N_{part}} \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j \omega_k A_j A_k m_n \vec{u}_n^{0k} \cdot \vec{u}_n^{0j} \exp(-i\omega_j t) \right\rangle, \quad (1.60)$$

En utilisant la relation d'orthonormalisation des vecteurs propres, nous en déduisons :

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \langle \vec{V}_n(0) \cdot \vec{V}_n(t) \rangle &= \left\langle \sum_{n=1}^{N_{part}} \sum_{k=1}^{3N_{part}} \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j \omega_k A_j A_k m_n \vec{u}_n^{0k} \cdot \vec{u}_n^{0j} \exp(-i\omega_j t) \right\rangle \\ &= \sum_{k=1}^{3N_{part}} \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j \omega_k \langle A_j A_k \exp(-i\omega_j t) \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \vec{u}_n^{0k} \cdot \vec{u}_n^{0j} \rangle \\ &= \sum_{k=1}^{3N_{part}} \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j \omega_k \langle A_j A_k \exp(-i\omega_j t) \delta(k-j) \rangle \\ &= \sum_{j=1}^{3N_{part}} \omega_j^2 \langle A_j^2 \rangle \exp(-i\omega_j t) \end{aligned} \quad (1.61)$$

L'énergie cinétique du mode  $j$  permet d'exprimer le facteur  $\omega_j A_j$  :

$$\langle E_c^j \rangle = \frac{1}{2} \omega_j^2 \langle A_j^2 \rangle \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \vec{u}_n^{\vec{0}j} \cdot \vec{u}_n^{\vec{0}j} = \frac{1}{2} \omega_j^2 \langle A_j^2 \rangle. \quad (1.62)$$

L'équipartition de l'énergie assure que chaque degré de liberté porte en moyenne une énergie totale  $k_B T$  ce qui permet d'obtenir :

$$\langle E_c^j \rangle = \frac{1}{2} \omega_j^2 \langle A_j^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.63)$$

En incluant cette équation dans l'équation 1.61, nous en déduisons donc que :

$$\sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \langle \vec{V}_n(0) \cdot \vec{V}_n(t) \rangle = 3k_B T \sum_{j=1}^{3N_{part}} \exp(-i\omega_j t). \quad (1.64)$$

La transformée de Fourier de cette dernière équation permet d'aboutir à la relation recherchée :

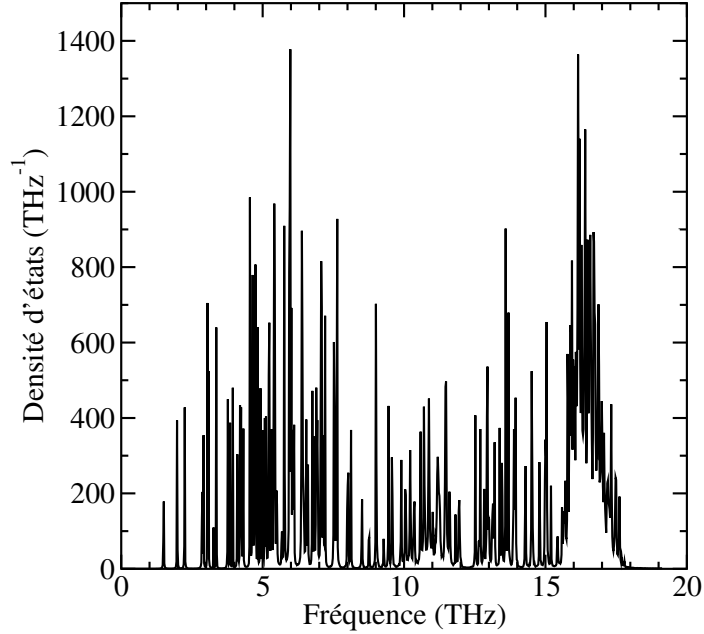
$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sum_{n=1}^{N_{part}} m_n \langle \vec{V}_n(0) \cdot \vec{V}_n(t) \rangle \exp(i\omega t) dt &= 3k_B T \sum_{j=1}^{3N_{part}} \int_0^\infty \exp(i(\omega - \omega_j)t) dt \\ &= 3k_B T \sum_{j=1}^{3N_{part}} \delta(\omega - \omega_j). \end{aligned} \quad (1.65)$$

Nous tenons à souligner la généralité de cette expression qui est applicable à tout système composé de particules liées entre elles par des interactions harmoniques. En pratique, nous utilisons le théorème de Wiener-Kinchine pour calculer les densités d'états. La figure 1.14 présente la densité d'états des phonons pour un cristal de silicium à 300 K. Le cristal est composé de 1458 atomes et est modélisé par le potentiel de Stillinger-Weber présenté dans la section A.5, avec des conditions aux limites périodiques. Nous notons la nature discrète de la courbe obtenue car le cristal ne contient qu'un nombre limité d'atomes, et donc de modes propres. Plus le système sera grand, plus la densité d'états sera continue. Nous remarquons un pic plus marqué à haute fréquence correspondant aux branches relativement plates des phonons optiques.

### 1.3.3.2 Relations de dispersion des phonons

Les relations de dispersion  $g(\omega, \vec{k})$  s'obtiennent d'une façon similaire à la densité d'états des phonons par Dynamique Moléculaire. L'avantage de ce calcul est de pouvoir prendre en compte l'anharmonicité du potentiel. Il suffit d'effectuer une transformée de Fourier spatiale des vitesses pour avoir accès à l'espace réciproque :

$$\vec{V}(t, \vec{k}) = \sum_{l,b} \vec{V}_l^b(t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_l). \quad (1.66)$$



**Figure 1.14** – Densité d'états des phonons d'un cristal de silicium obtenue par Dynamique Moléculaire.

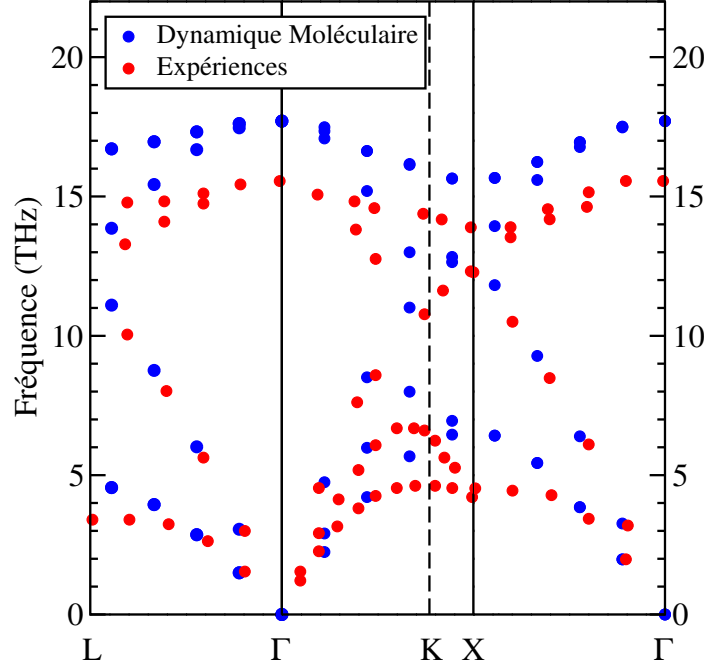
Ainsi, les relations de dispersion sont calculées à partir de l'équation :

$$g(\omega, \vec{k}) = \frac{1}{k_B T} \int_0^{+\infty} \langle \vec{V}(t, \vec{k}) \vec{V}(0, \vec{k}) \rangle \exp(i\omega t) dt. \quad (1.67)$$

La figure 1.15 représente les relations de dispersion dans l'espace réciproque pour le même cristal de silicium que dans la section précédente par Dynamique Moléculaire et par diffusion inélastique de neutrons [59, 171]. Elle peut également être comparée au calcul réalisé par la théorie de la fonctionnelle densité de la figure 1.11. La branche acoustique longitudinale est bien décrite par le potentiel de Stillinger-Weber, contrairement aux branches acoustiques transverses dont les fréquences sont surestimées. De plus, les branches optiques sont, elles aussi, plus élevées que dans la réalité, de l'ordre de 2 THz. Nous concluons que le potentiel de Stillinger-Weber est tout de même apte à reproduire les propriétés vibrationnelles du cristal de silicium car ce sont notamment les branches acoustiques qui transportent une grande majorité de l'énergie thermique.

### 1.3.3.3 Conductivité thermique par la méthode de Green-Kubo

La méthode de Green-Kubo [120] permet le calcul de la conductivité thermique de matériaux diélectriques à partir de la Dynamique Moléculaire à l'équilibre. Elle est basée sur la théorie de la réponse linéaire. Lorsqu'une différence de température apparaît dans le système, une densité de courant d'énergie thermique est générée afin d'atténuer ce gradient et retrouver un état d'équilibre.



**Figure 1.15** – Relations de dispersion des phonons d'un cristal de silicium obtenues par Dynamique Moléculaire (points bleus) et par diffusion inélastique de neutrons (points rouges) [59, 171].

La relation entre le gradient de température  $\vec{\nabla}T$  et la densité de courant  $\vec{j}$  est donnée par la loi de Fourier :

$$\vec{j} = -\kappa \vec{\nabla}T. \quad (1.68)$$

avec  $\kappa$  la conductivité thermique du matériau.

Le théorème de fluctuation-dissipation relie les fluctuations de la densité de courant au tenseur de conductivité thermique du matériau :

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{+\infty} \langle j_\alpha(t) j_\beta(0) \rangle dt, \quad (1.69)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent deux directions de l'espace. Nous voyons là tout l'intérêt d'utiliser la théorie de la réponse linéaire. Il suffit d'effectuer une simulation à l'Équilibre de Dynamique Moléculaire pour avoir accès aux différents coefficients de transport dans le système considéré.

Il est tout de même nécessaire d'exprimer le flux thermique à partir des trajectoires dans l'espace des phases. Le flux thermique  $\vec{j}$  se définit à partir de

l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 \vec{j}(t) &= \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_{part}} E_i(t) \vec{R}_i(t) \\
 &= \sum_{i=1}^{N_{part}} E_i(t) \vec{V}_i(t) + \sum_{i=1}^{N_{part}} \vec{R}_i(t) \frac{dE_i}{dt}(t),
 \end{aligned} \tag{1.70}$$

où  $E_i$  est l'énergie totale de l'atome  $i$ . Le premier terme est associé au transfert par convection et est lié au mouvement direct de l'atome  $i$ . Dans les solides, il sera très faible, voire négligeable, devant le second terme de l'équation. Ce second terme est relié au transfert d'énergie via les interactions interatomiques. Nous allons simplifier cette expression dans le cas où le potentiel interatomique est un potentiel à deux corps. La mise en équation du flux thermique pour un potentiel quelconque se révèle plus délicat et est encore un sujet de recherche actif [65]. Considérons donc un potentiel à deux corps  $U_{ij}(\vec{R}_{ij})$  entre deux atomes  $i$  et  $j$ , où  $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ . L'énergie totale de l'atome  $i$  s'écrit donc comme :

$$\begin{aligned}
 E_i(t) &= \frac{1}{2} m_i V_i^2(t) + U_i(t) \\
 &= \frac{1}{2} m_i V_i^2(t) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij}(\vec{R}_{ij}(t)) \\
 &= \frac{1}{2} m_i V_i^2(t) + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i} \left( U_{ij}(\vec{R}_{ij}(t)) + U_{ji}(\vec{R}_{ij}(t)) \right).
 \end{aligned} \tag{1.71}$$

La dernière équation s'obtient en considérant que l'énergie potentielle ressentie par l'atome  $i$  due à la présence de l'atome  $j$  est équivalente à celle de l'atome  $j$  lorsqu'il est en interaction avec l'atome  $i$ . Calculons à présent la dérivée

temporelle de l'énergie totale de l'atome  $i$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{dE_i}{dt}(t) &= m_i \vec{V}_i(t) \cdot \vec{V}_i(t) + \frac{dU_i}{dt}(t) \\
 &= \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{V}_i(t) + \frac{1}{4} \sum_{j \neq i} \left( \frac{dU_{ij}}{dt}(\vec{R}_{ij}(t)) + \frac{dU_{ji}}{dt}(\vec{R}_{ij}(t)) \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{V}_i(t) + \\
 &\quad \frac{1}{4} \sum_{j \neq i} \left( \vec{\nabla}_{\vec{R}_{ij}} U_{ij}(\vec{R}_{ij}(t)) \cdot \frac{d\vec{R}_{ij}}{dt}(t) + \vec{\nabla}_{\vec{R}_{ji}} U_{ji}(\vec{R}_{ij}(t)) \cdot \frac{d\vec{R}_{ij}}{dt}(t) \right) \\
 &= \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{V}_i(t) + \\
 &\quad \frac{1}{4} \sum_{j \neq i} \left( -\vec{F}_{ij}(t) \cdot (\vec{V}_i(t) - \vec{V}_j(t)) + \vec{F}_{ji}(t) \cdot (\vec{V}_i(t) - \vec{V}_j(t)) \right) \\
 &= \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t) \cdot \vec{V}_i(t) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left( \vec{F}_{ij}(t) \cdot (\vec{V}_j(t) - \vec{V}_i(t)) \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left( \vec{F}_{ij}(t) \cdot (\vec{V}_i(t) + \vec{V}_j(t)) \right),
 \end{aligned} \tag{1.72}$$

en utilisant la troisième loi de Newton, à savoir que  $\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}$ . Finalement, le flux thermique s'exprime de la façon suivante :

$$\vec{j}(t) = \sum_{i=1}^{N_{part}} E_i(t) \vec{V}_i(t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{part}} \sum_{j \neq i} \vec{R}_{ij}(t) \left( \vec{F}_{ij}(t) \cdot (\vec{V}_i(t) + \vec{V}_j(t)) \right). \tag{1.73}$$

Voici l'équation qui est implémentée dans le logiciel LAMMPS lorsque nous souhaitons calculer le flux thermique par Dynamique Moléculaire. Cette formule est équivalente à :

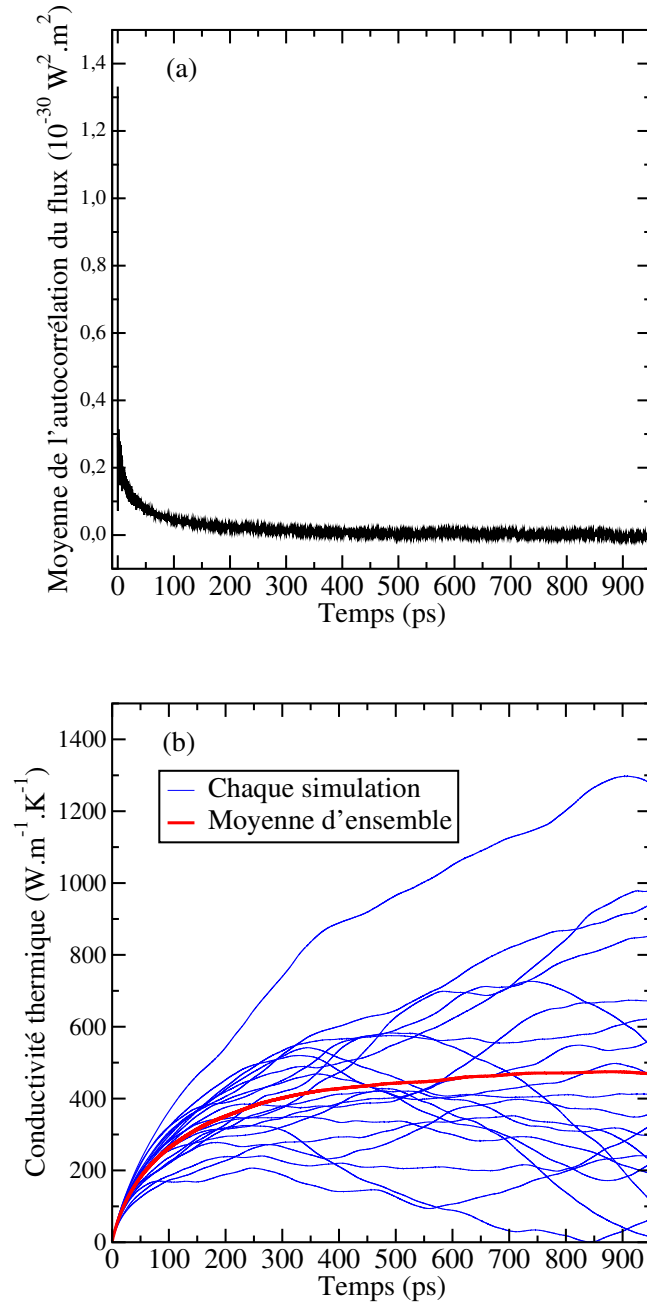
$$\vec{j}(t) = \sum_{i=1}^{N_{part}} E_i(t) \vec{V}_i(t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{part}} \mathbf{W}_i(t) \vec{V}_i(t), \tag{1.74}$$

avec  $\mathbf{W}_i$  le tenseur des contraintes pour l'atome  $i$  défini par :

$$\mathbf{W}_i(t) = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \vec{R}_{ij} \otimes \vec{F}_{ij}. \tag{1.75}$$

Passons maintenant à l'aspect pratique de l'emploi de la méthode de Green-Kubo. Nous reprenons l'exemple précédent du cristal de silicium pour illustrer nos propos. Après une phase de mise à l'équilibre de 1 ns, nous enregistrons le flux thermique dans le système pendant 2,4 ns toutes les 80 fs. 20 moyennes d'ensemble nous permettent d'obtenir une valeur convergée de la conductivité thermique. Commençons par analyser la moyenne de l'autocorrélation des flux





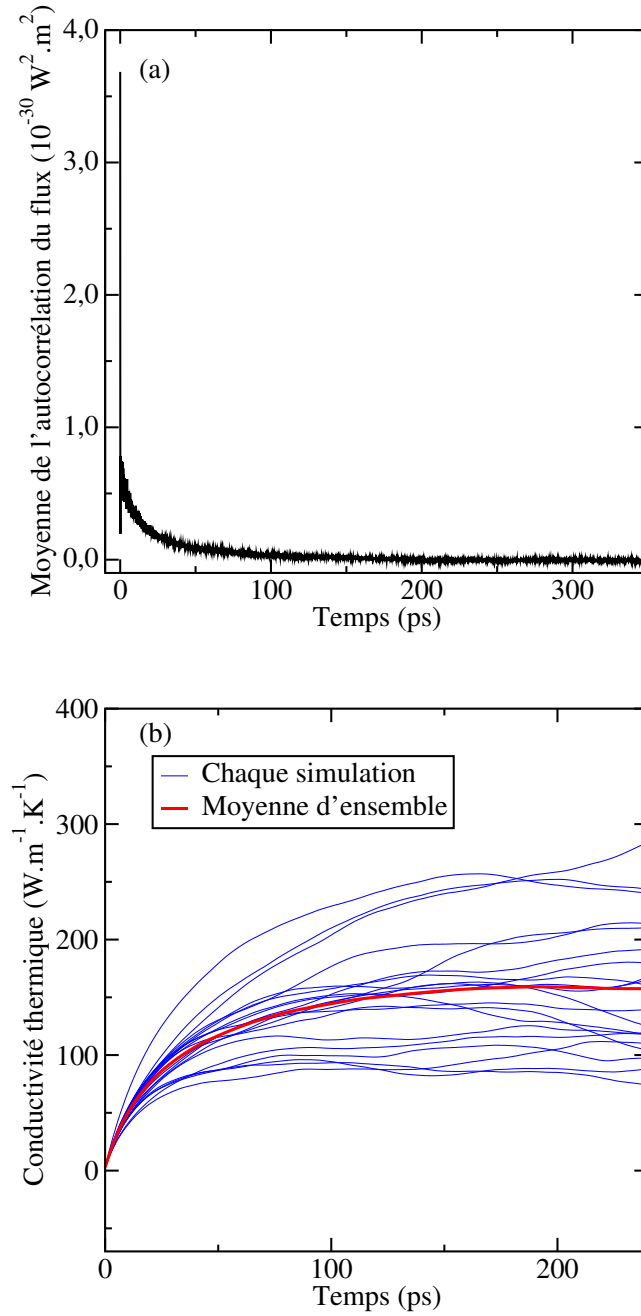
**Figure 1.16** – (a) Évolution temporelle de l'autocorrélation moyenne du flux thermique dans un cristal de silicium à 300 K, avec 20 moyennes d'ensemble. (b) Conductivité thermique du cristal de silicium en fonction du temps d'intégration à 300 K pour les vingt échantillons et pour la moyenne d'ensemble.

en fonction du temps représentée sur la figure 1.16.a. Après une brève première décroissance, l'autocorrélation décroît vers zéro après 600 ps, ce qui est l'ordre

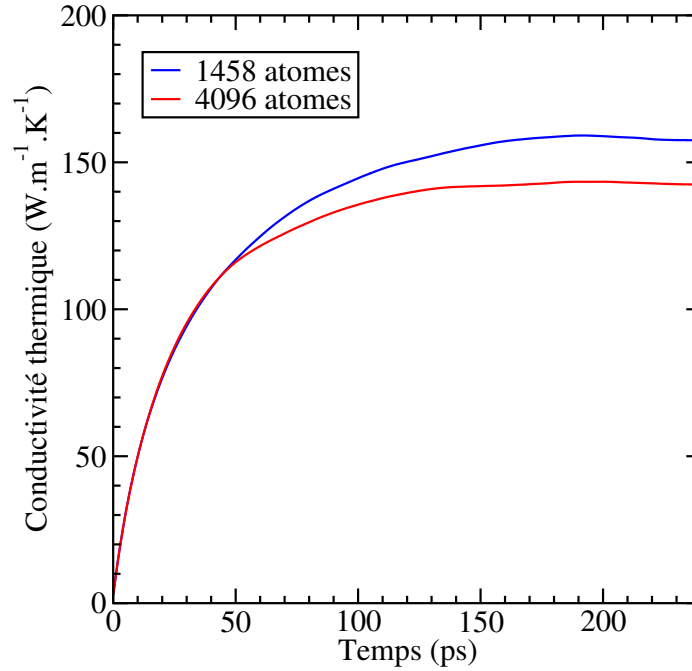
de grandeur des temps de vie des phonons dans le silicium. La figure 1.16.b. montre l'intégrale des 20 autocorrélations et la valeur moyenne correspondant à la conductivité thermique du matériau. Nous voyons pourquoi il est nécessaire de réaliser des moyennes d'ensemble. Chaque simulation individuelle donne un résultat différent car l'ensemble des phases n'a pas été visité. Ce n'est que la moyenne qui a un sens physique. Elle converge vers une valeur limite qui est la valeur de la conductivité thermique. Nous obtenons finalement une valeur de  $467 \pm 30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui est très élevé par rapport à la valeur expérimentale de  $148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [201]. Ceci est dû à plusieurs raisons. La première vient du fait que nous avons utilisé la formule du flux pour un potentiel à deux corps alors que nous avons employé le potentiel de Stillinger-Weber qui comprend un terme à trois corps. Même si la contribution du terme à trois corps a été estimée négligeable [43], il conviendrait de modifier l'équation du flux. La seconde raison vient du fait que nous nous sommes placés à trop basse température, comparé à la température de Debye, comme cela est expliqué dans la section 6.1.2. En effet, nous excitons tous les modes avec la même probabilité, ce qui est contraire aux lois de physique quantique à ces basses températures. Nous surestimons donc la conductivité thermique du matériau.

Imposons donc une température de 500 K au système. La figure 1.17.a. montre l'autocorrélation du flux du même cristal de silicium à 500 K. Elle converge plus rapidement vers zéro qu'à 300K. En effet, à plus haute température, le temps de relaxation des phonons diminue à cause de l'anharmonicité qui devient plus prononcée. 100 ps sont suffisantes pour faire converger l'intégrale de l'autocorrélation du flux vers une moyenne de  $158 \pm 13 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  qui est toujours plus élevée que la valeur expérimentale de  $76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Le dernier aspect important avec la méthode de Green-Kubo est de prendre en compte les effets de la taille du système sur la conductivité thermique. Le nombre de mailles qui composent le système définit la résolution dans l'espace réciproque, comme le montre l'équation 1.14. Plus le système sera grand, plus le nombre de modes sera important. Lorsque le nombre de porteurs d'énergie est suffisant, nous obtenons les propriétés d'un matériau massif. La figure 1.18 compare les conductivités thermiques obtenues à partir d'un cristal de diamant de 1458 atomes et de 4096 atomes. Nous voyons une nette diminution de la conductivité avec un système plus grand. Ceci n'est pas général et dépend du matériau considéré. Il conviendra donc de s'assurer d'avoir un système suffisamment grand pour que les effets de taille ne soient plus notables.



**Figure 1.17** – (a) Évolution temporelle de l'autocorrélation moyenne du flux thermique dans un cristal de silicium à 500 K, avec 20 moyennes d'ensemble. (b) Conductivité thermique du cristal de silicium en fonction du temps d'intégration à 500 K pour les vingt échantillons et pour la moyenne d'ensemble.



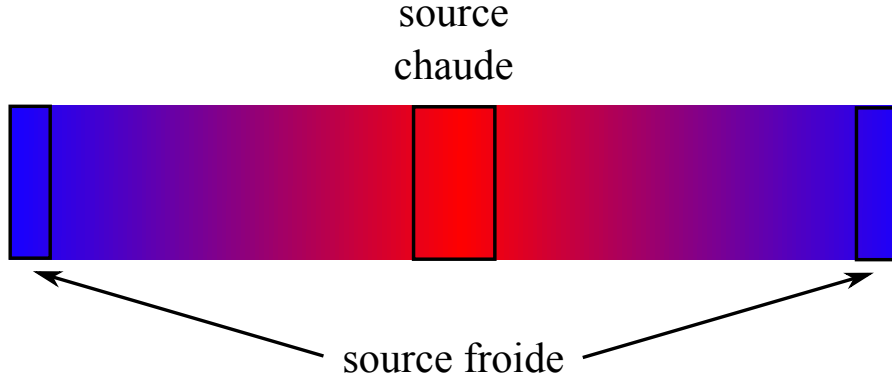
**Figure 1.18** – Comparaison de la conductivité thermique d'un cristal de silicium composé de 1458 atomes et 4096 atomes, afin de représenter l'effet de taille du système sur les propriétés thermiques.

#### 1.3.3.4 La méthode de non-équilibre

L'autre méthode généralement utilisée pour le calcul des conductivités thermiques est la méthode directe, aussi appelée méthode de non-équilibre. Nous la présentons succinctement car nous ne l'avons pas employée durant cette thèse. La référence [198] l'introduit de façon plus complète. La méthode non-équilibre s'inspire d'une expérience de mesure de conductivité thermique. La figure 1.19 schématise la configuration de la simulation. Une partie du système joue le rôle de la source chaude et une autre partie celui de la source froide. Ainsi, une différence de température est créée dans le système et un flux thermique est généré. Si le régime de transport est diffusif, la température entre les deux sources a un profil linéaire. Connaissant le flux et le gradient de température, la conductivité thermique se déduit par la loi de Fourier.

#### 1.3.3.5 Spectre des temps de relaxation des phonons

Le calcul des spectres de temps de relaxation des phonons par Dynamique Moléculaire a été développé dans les années 1990-2000 par Ladd *et al.* [123] puis par McGaughey *et al.* [161, 160]. Il est complémentaire au calcul des conductivités thermiques par la méthode de Green-Kubo et la méthode de non-équilibre. Son principal avantage est de donner accès au temps de relaxation de



**Figure 1.19** – Représentation schématique de la méthode de non-équilibre pour le calcul de la conductivité thermique.

chaque mode du système et donc de pouvoir déterminer de façon quantitative les effets d'un paramètre quelconque sur chaque phonon.

Comme nous l'avons vu dans la Section 1.2.3, les interactions anharmoniques rendent fini le temps de relaxation des phonons, grâce aux collisions phonon-phonon. La pulsation propre de chaque phonon  $\omega(\vec{k}, \nu)$ , où  $\nu$  représente une branche des relations de dispersion, est considérée comme complexe à cause de l'anharmonicité du potentiel interatomique. Cette hypothèse a tout d'abord été faite par Maradudin *et al.* [147] afin d'obtenir une expression analytique des temps de relaxation. Ainsi, nous notons la pulsation propre du mode  $(\vec{k}, \nu)$  dans le système anharmonique :  $\omega(\vec{k}, \nu) = \omega_0(\vec{k}, \nu) + \Omega(\vec{k}, \nu) + i\Gamma(\vec{k}, \nu)$ .  $\omega_0(\vec{k}, \nu)$  est la pulsation propre dans le cas harmonique, reliée à la diagonalisation de la matrice dynamique.  $\Omega(\vec{k}, \nu)$  donne le décalage de la fréquence propre dû à la prise en compte des termes non linéaires. Finalement,  $\Gamma(\vec{k}, \nu) = 1/(2\tau(\vec{k}, \nu))$  est inversement proportionnelle au temps de relaxation du mode. Réécrivons de manière simplifiée l'amplitude de vibration du mode propre  $(\vec{k}, \nu)$  dans le cas anharmonique

$$q(\vec{k}, \nu) = A(\vec{k}, \nu) \exp \left( i \left( \omega_0(\vec{k}, \nu) + \Omega(\vec{k}, \nu) \right) t \right) \exp \left( -\Gamma(\vec{k}, \nu) t \right). \quad (1.76)$$

Nous voyons que la partie imaginaire de la pulsation propre correspond à l'amortissement du mode dans le système. C'est sur cette idée que se base la méthode de calcul des temps de relaxation par Dynamique Moléculaire. En reprenant les notations de la section 1.2.2, l'amplitude de vibration de chaque mode  $q(\vec{k}, \nu)$  s'écrit comme :

$$\dot{q}(\vec{k}, \nu, t) = \sum_{l,b} \sqrt{\frac{m^b}{N_{part}}} \vec{V}_l^b(t) \cdot \vec{e}^*(\vec{k}, b, \nu) \exp \left( i\vec{k} \cdot \vec{R}_l \right), \quad (1.77)$$

avec  $\vec{e}^*(\vec{k}, b, \nu)$  le vecteur propre du mode obtenu par Dynamique du Réseau. Cette projection de la vitesse sur les modes propres n'est pas une étape obligatoire comme l'a montré Feng *et al.* [68]. Si les vitesses ne sont pas projetées sur

un mode propre particulier, alors l'ensemble des modes d'un vecteur d'onde  $\vec{k}$  est considéré. Nous adopterons dans la suite la projection des vitesses sur les modes propres, car dans des systèmes aux mailles complexes comme les super-réseaux, il est difficile de séparer les différentes branches. L'énergie cinétique associée au mode dans le domaine temporel est donc donnée par :

$$E_c(\vec{k}, \nu, t) = \frac{1}{2} |\dot{q}(\vec{k}, \nu, t)|^2. \quad (1.78)$$

Dans le domaine fréquentiel, l'énergie cinétique prend la forme :

$$E_c(\vec{k}, \nu, \omega) = \frac{1}{2} |\dot{q}(\vec{k}, \nu, \omega)|^2, \quad (1.79)$$

avec  $\dot{q}(\vec{k}, \nu, \omega)$  la transformée de Fourier temporelle de  $\dot{q}(\vec{k}, \nu, t)$ . La transformée de Fourier d'une exponentielle décroissante étant une Lorentzienne, l'énergie cinétique peut donc s'exprimer comme :

$$E_c(\vec{k}, \nu, \omega) = C(\vec{k}, \nu) \frac{\Gamma(\vec{k}, \nu)/\pi}{\left(\omega_0(\vec{k}, \nu) + \Omega(\vec{k}, \nu) - \omega\right)^2 + \Gamma^2(\vec{k}, \nu)}. \quad (1.80)$$

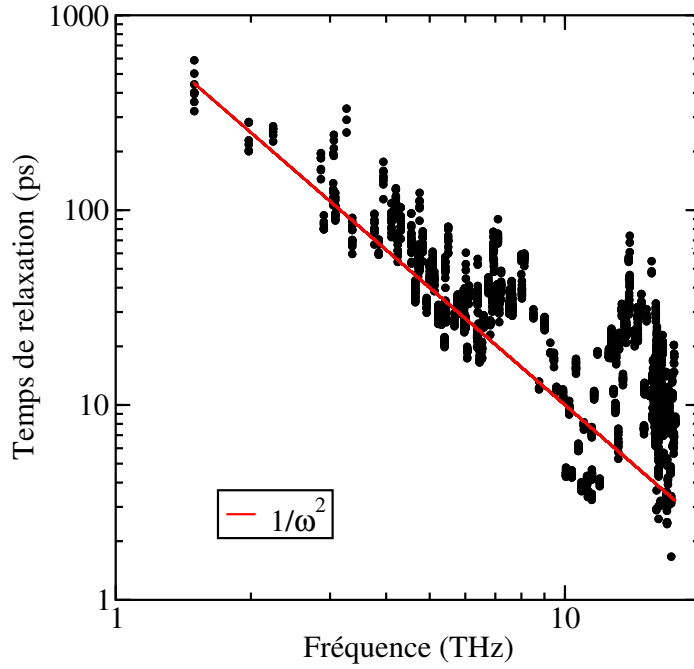
Nous avons développé un algorithme en C++ fonctionnant avec l'interface MPI que nous avons intégré au logiciel LAMMPS afin de calculer directement, durant la simulation de Dynamique Moléculaire, l'énergie cinétique de chaque mode du cristal. Un autre code a été créé afin de réaliser une adaptation de l'énergie cinétique par une Lorentzienne et en extraire la partie réelle et imaginaire de la pulsation.

La figure 1.20 représente les temps de relaxation de l'ensemble des modes du cristal de silicium simulé précédemment à 300 K. 20 moyennes d'ensemble ont été nécessaires pour atteindre des valeurs convergées. Les phonons acoustiques suivent bien la loi  $\tau \propto 1/\omega^2$ , ce qui permet de valider en partie l'algorithme que nous avons créé. Ce graphique nous donne aussi des informations sur le temps minimal que nous devons choisir lors d'un calcul de Green-Kubo. Il faut que le temps de l'autocorrélation soit bien supérieur au temps de relaxation maximal dans le cristal de silicium, soit au moins de l'ordre de la nanoseconde.

Nous pouvons calculer la conductivité thermique du matériau  $\kappa$  à partir de l'expression suivante :

$$\kappa = \sum_{\vec{k}, \nu} c_v(\vec{k}, \nu) \vec{v}_g^2(\vec{k}, \nu) \tau(\vec{k}, \nu) \quad (1.81)$$

avec  $\vec{v}_g(\vec{k}, \nu)$  la vitesse de groupe du mode obtenu par Dynamique du Réseau et  $c_v(\vec{k}, \nu)$  la capacité calorifique du mode. Elle est égale à  $k_B$  dans nos simulations à cause de l'équipartition de l'énergie. Cette équation vient de l'équation de transport de Boltzmann, comme cela est expliqué dans la Section 6.2.2. Nous pouvons donc comparer la conductivité thermique obtenue à partir des



**Figure 1.20** – Temps de relaxation des phonons dans un cristal de silicium à 300 K par Dynamique Moléculaire. La courbe rouge représente les temps de relaxation lorsqu'ils sont inversement proportionnels au carré de la fréquence.

temps de relaxation avec celle obtenue par la méthode de Green-Kubo. Nous obtenons une valeur de  $457 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour la conductivité à partir des temps de relaxation, ce qui est en accord avec la valeur de Green-Kubo de  $467 \pm 30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## 1.4 Conclusion

Nous avons présenté la majorité des concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes thermiques étudiés durant cette thèse. Les phonons y occuperont une place centrale. Ils seront étudiés grâce à l'utilisation de simulations de Dynamique Moléculaire qui permettent de faire le lien entre la physique statistique et les grandeurs macroscopiques.

Divers phénomènes thermiques seront étudiés durant cette thèse. Les phonons seront en interaction avec différents porteurs d'énergie tels que d'autres phonons, des électrons et des plasmons. Ceci est un parfait exemple de l'évolution des nanosciences où les frontières entre les domaines scientifiques tendent à disparaître. À ces courtes échelles, les phénomènes physiques deviennent couplés et nécessitent une vue globale où peuvent intervenir simultanément l'optique, la mécanique, l'électronique, la chimie et bien sûr la thermique. Ces couplages offrent des opportunités en terme de recherche et d'ingénierie afin de développer

de nouveaux matériaux aux propriétés uniques.





## Part I

# Définition et étude de la cohérence des phonons thermiques



# Introduction générale

Le projet étudié dans cette partie est lié au développement de générateurs thermoélectriques et est rattaché au projet européen *NANOTEG (Nanostructured ThermoElectric Systems for Green Transport & Energy Efficient Applications)*. Son principal objectif est de résoudre les difficultés de refroidissement de composants et de récupération d'énergie dans le domaine de transport aérien et terrestre. Pour ce faire, la nanostructuration des modules thermoélectriques a été la solution envisagée afin d'obtenir des éléments de haute efficacité avec un volume d'intégration réduit dans les composants préexistants.

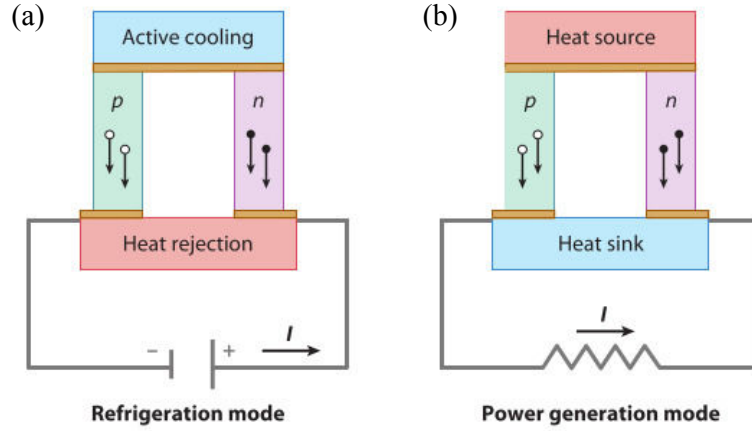
Commençons par présenter les phénomènes thermoélectriques qui sont à l'origine de ces développements technologiques. Le premier effet fut découvert par Seebeck au cours du 19ème siècle. Lorsque deux matériaux conducteurs de nature différente sont mis en contact et qu'une différence de température est appliquée aux deux jonctions, une différence de potentiel apparaît. Elle est proportionnelle à la différence de température et ce coefficient de proportionnalité se nomme le coefficient Seebeck  $\alpha$  :

$$\Delta V = \alpha \Delta T. \quad (1.82)$$

Ainsi, un courant électrique est créé dans le système grâce à la diffusion thermique des porteurs d'énergie et de charges. Quelques années plus tard, Peltier découvre l'effet réciproque. Lorsqu'un courant électrique est imposé aux jonctions de deux matériaux différents, une création ou une absorption d'énergie thermique est créée, selon le sens du courant. La puissance absorbée ou libérée est donnée par :

$$P = \alpha IT, \quad (1.83)$$

avec  $I$  le courant électrique et  $T$  la température du module thermoélectrique. Nous voyons donc l'intérêt technologique que peuvent susciter ces deux effets. La figure 1 schématise les deux modes d'application d'un module thermoélectrique. La première utilisation, représentée sur la figure 1.a. vise à contrôler avec une grande précision la température du module à partir d'un courant électrique. Son principal avantage est d'avoir une taille réduite, ce qui permet une gestion très localisée des températures. L'un des objectifs est de les intégrer aux circuits microélectroniques afin de diminuer la température de ces composants, ce qui est l'un des obstacles majeurs dans le développement de processeurs de taille encore plus petite.



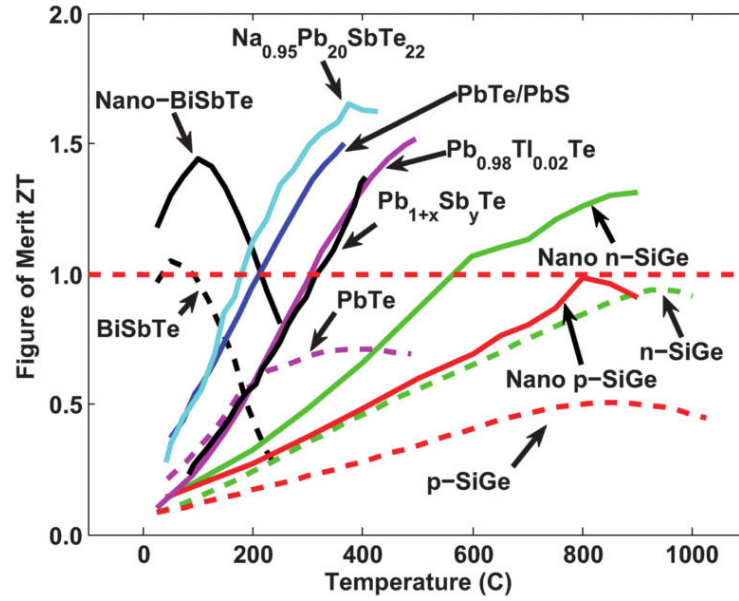
**Figure 1** – Les deux modes d’application des modules Peltier (extrait de la Référence [227]) (a) Module Peltier : un courant électrique permet de contrôler la température de la face supérieure du module. (b) Générateur électrique : une différence de température produit un courant électrique.

La seconde application s’inscrit dans le cadre de la récupération d’énergie et est schématisée sur la figure 1.b., à savoir, générer une énergie électrique à partir d’une source chaude. Le projet *NANOTEG* vise à générer de l’électricité à partir des pièces chaudes du véhicule et de l’acheminer dans le circuit électrique. Des générateurs thermoélectriques sont, par exemple, installés dans les sondes spatiales *Voyager* et *Cassini* afin de profiter des gradients thermiques entre les parties du satellite chauffées par le Soleil et la température de l’univers, aux alentours de 3 K.

Afin de quantifier l’efficacité d’un module thermoélectrique, un nombre adimensionné a été défini, appelé le facteur de mérite  $ZT$  d’un matériau :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_p}, \quad (1.84)$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique du matériau,  $\kappa_e$  sa conductivité thermique électronique et  $\kappa_p$  sa conductivité thermique due aux phonons. Afin d’optimiser son efficacité, il est indispensable que le matériau possède de bonnes propriétés électriques et une faible conductivité thermique. Malheureusement,  $\alpha$ ,  $\sigma$  et  $\kappa_e$  sont interdépendants, ce qui rend l’optimisation des modules thermoélectriques délicate. Les semiconducteurs possèdent les meilleures propriétés électroniques pour les applications thermoélectriques, avec une densité électronique intermédiaire entre un métal et un isolant. Les synthèses de Minnich *et al.* [166], de Tritt [227] Shakouri [200] détaillent les progrès réalisés dans le choix des matériaux au cours de la dernière décennie. La figure 2 représente les principaux matériaux étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques. Les courbes en pointillés symbolisent le facteur de mérite des matériaux massifs qui est limitée par 1. Les courbes en trait plein représentent les matériaux nanostruc-



**Figure 2** – Facteur de mérite des principaux matériaux thermoélectriques en fonction de la température (extrait de la Référence [166]).

turés qui ont eux un facteur de mérite qui dépasse 1,5. La composition de ce matériau reste cependant problématique à cause de la présence d'éléments rares et/ou toxiques. De nombreux projets sont lancés pour remplacer ces espèces chimiques par des composants moins dangereux pour l'environnement. Le facteur de mérite intervient dans la définition du rendement d'un générateur thermoélectrique  $\eta$  produisant une puissance électrique  $P_e$  à partir d'une puissance thermique  $Q_C$  :

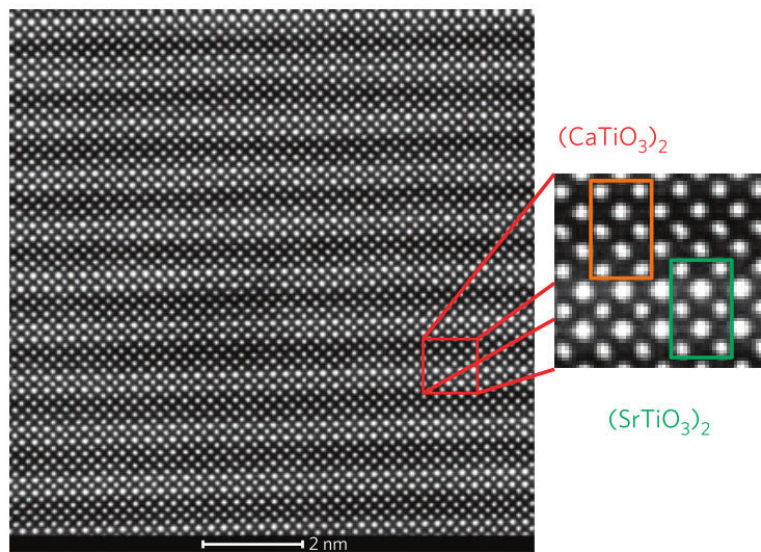
$$\eta = \frac{P_e}{Q_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \left( \frac{\sqrt{1 + ZT_m} - 1}{\sqrt{1 + ZT_m} + \frac{T_F}{T_C}} \right), \quad (1.85)$$

avec  $T_C$  la température de la source chaude,  $T_F$  la température de la source froide et  $T_m$  la température moyenne du composant. Comme les générateurs thermoélectriques sont des machines thermiques, ils sont limités par le rendement de Carnot  $\frac{T_C - T_F}{T_C}$ . Le rendement actuel des modules thermoélectriques est de l'ordre de quelques pourcents, ce qui est encore très faible et rend leur utilisation encore limitée.

L'une des voies empruntées pour augmenter  $ZT$  est de réduire la conductivité thermique des phonons sans affecter pour autant les propriétés électroniques. En effet, les libres parcours moyens des électrons dans les semi-conducteurs sont de l'ordre de quelques nanomètres, contrairement aux phonons acoustiques qui ont des libres parcours moyens de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ainsi, la nanostructuration des matériaux, c'est-à-dire la modification de leurs structures

à l'échelle nanométrique, permet d'affecter de manière sélective le libre parcours moyen des phonons et non celui des électrons.

L'emploi de super-réseaux de matériaux semi-conducteurs semble être particulièrement prometteur pour réduire de façon drastique les propriétés thermiques des phonons sans détériorer les propriétés électroniques. Un super-réseau est un empilement périodique d'au moins deux matériaux, comme cela est représenté sur la figure 3. La présence de cette périodicité va créer des bandes inter-



**Figure 3** – Structure d'un super-réseau d'oxydes métalliques par diffraction aux rayons X (extrait de la Référence [190]).

dités dans la relation de dispersion des phonons et donc affecter leur vitesse de groupe. Les interfaces jouent également le rôle de diffuseur pour les phonons. Des phénomènes de localisation apparaissent également dans ces matériaux. L'ensemble de ces effets diminue donc la conductivité thermique des phonons de façon drastique, la rendant plus faible que les valeurs dans les alliages, ce qui en fait un candidat de choix comme matériau pour les modules thermoélectriques. Par exemple, le facteur de mérite d'un super-réseau de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a été mesurée à 2,4, ce qui en fait le meilleur matériau thermoélectrique actuel [232].

Le transport des phonons dans ces structures reste en partie inexpliqué à cause du comportement dual qu'ont les phonons dans cet empilement périodique de matériau. En effet, les phonons sont considérés la plupart du temps comme des particules ponctuelles : ils auraient donc tendance à diffuser aux interfaces formées par les contacts entre chaque matériau. Mais cette périodicité peut également induire des propriétés ondulatoires telles que le repliement de la première zone de Brillouin par exemple et la localisation des phonons aux interfaces. Ces deux comportements antagonistes entrent en compétition pour

chaque mode de vibration et rendent la description du transport d'énergie difficile.

La cohérence des phonons a été avancée comme une hypothèse pour expliquer les propriétés thermiques des super-réseaux observées, à la fois, aux niveaux théorique et expérimental. Il n'existe cependant pas de théorie quantitative ni de définition formelle dans la littérature qui permettent le comportement ondulatoire ou corpusculaire des phonons. Nous allons donc dans cette partie nous attacher au développement d'une théorie générale de la cohérence des phonons thermiques. À partir de cet estimateur, nous tenterons dans un second temps de comprendre le transport des phonons dans les super-réseaux.





## Chapter 2

# Définition de la longueur de cohérence temporelle et spatiale des phonons thermiques

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>60</b>
<b>2.2</b>	<b>Théorie de la cohérence des phonons</b>	<b>61</b>
2.2.1	Les modèles de cohérence pour les phonons thermiques dans la littérature	61
2.2.2	Théorie de la cohérence de second ordre appliquée aux phonons	62
2.2.3	La cohérence temporelle et spatiale des phonons	66
<b>2.3</b>	<b>Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les matériaux massifs</b>	<b>71</b>
2.3.1	Présentation du graphène	71
2.3.2	Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale	73
2.3.3	Relation analytique entre les deux longueurs caractéristiques	75
<b>2.4</b>	<b>Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les super-réseaux</b>	<b>77</b>
2.4.1	Présentation des super-réseaux simulés	77
2.4.2	Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale	78
<b>2.5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>85</b>

---

## 2.1 Introduction

La notion de cohérence a été associée aux phonons avec l'étude des phonons cohérents par acoustique picoseconde. Un matériau, couvert d'un substrat adéquat, est soumis à un laser pulsé femtoseconde. L'absorption de l'énergie radiative par le substrat provoque une dilatation thermique brutale, créant une onde acoustique dont la durée est de l'ordre de la picoseconde. Elle se propage ensuite au sein du matériau d'intérêt, ce qui permet d'étudier ses propriétés élastiques. Cette onde est dite cohérente, c'est-à-dire que l'ensemble des atomes composant le paquet d'onde vibre en phase dans le plan orthogonal au vecteur d'onde. Il est possible de suivre son évolution temporelle dans l'échantillon par différentes méthodes optiques. Ces phonons subterahertz ont été étudiés dans des matériaux semi-conducteurs et notamment dans des super-réseaux [12, 226, 93, 64, 95, 94]. Cette technique rend par exemple possible la visualisation de phonons localisés ou au contraire balistiques dans ce type de structures. Le lecteur intéressé par cette thématique pourra se référer au livre de Lanzani *et al.* [126] qui détaille le développement de la technique de l'acoustique picoseconde et les principaux résultats obtenus dans ce domaine.

La notion de cohérence a commencé à être étendue aux phonons thermiques avec l'étude de la conductivité thermique des super-réseaux à la fin des années 1990. Les phonons thermiques correspondent aux modes de vibration responsables des propriétés thermiques d'un système. Nous reviendrons plus en détail sur les propriétés thermiques de ces structures dans le chapitre suivant. L'aspect important des super-réseaux pour ce chapitre est de faire apparaître le caractère ondulatoire des phonons et les phénomènes d'interférences associés. Ils ne peuvent plus être considérés comme des particules ponctuelles dotées seulement d'un libre parcours moyen. Il est nécessaire de prendre en compte leur extension spatiale pour extraire les grandeurs caractéristiques en-dessous desquelles les phénomènes ondulatoires apparaissent. Les modèles de cohérence des phonons développés à ce jour restent très qualitatifs et ne permettent pas d'avoir une vision claire sur ces phénomènes.

Nous nous concentrerons donc dans ce premier chapitre sur le développement d'une théorie pour quantifier les propriétés de cohérence des phonons thermiques. Dans un premier temps, nous résumerons les deux modèles développés dans la littérature pour estimer la cohérence des phonons dans les super-réseaux et donner leurs limites. Nous présenterons notre théorie pour calculer de façon quantitative les longueurs de cohérence temporelle et spatiale des phonons. Nous mettrons en évidence par la suite les différences conceptuelles entre la cohérence temporelle et spatiale des phonons. Finalement, nous utiliserons cette théorie pour comparer le libre parcours moyen des phonons avec leur longueur de cohérence spatiale, tout d'abord dans un cristal massif, puis dans les super-réseaux.

## 2.2 Théorie de la cohérence des phonons

Avant de présenter la théorie que nous avons développée pour avoir accès aux propriétés de cohérence des phonons, il est important de rappeler les deux modèles déjà présents dans la littérature liés à la cohérence des phonons. Ils ont été établis en 1997 par Gang Chen [44] et par Simkin *et al.* [204] en 1999.

### 2.2.1 Les modèles de cohérence pour les phonons thermiques dans la littérature

Gang Chen [44] fut le premier à estimer la longueur de cohérence des phonons thermiques. Lorsque les phonons sont considérés comme des ondes, des phénomènes d'interférence peuvent apparaître comme dans les super-réseaux. La longueur de cohérence devient un critère de choix afin de savoir si les interférences phononiques sont possibles dans ces structures. Son travail fait un parallèle avec les résultats de l'optique ondulatoire [23]. Il s'inspire des travaux de Mehta [163] qui a estimé la longueur de cohérence des photons lorsque la source lumineuse est un corps noir. Chen définit le temps de cohérence des phonons  $\Delta\tau$  à partir de la densité d'énergie  $g(f)$  des phonons dans une chaîne linéaire :

$$g(f) = \begin{cases} \frac{K_p \left[ \arcsin \left( \frac{f}{f_m} \right) \right]^2 f}{\sqrt{1 - (f/f_m)^2} \left( \exp \left( \frac{hf}{k_B T} \right) - 1 \right)} & \text{si } f < f_m \\ 0 & \text{si } f \geq f_m \end{cases} \quad (2.1)$$

avec  $f_m$  la fréquence maximale présente dans le spectre des phonons.  $K_p$  est une constante de normalisation telle que :

$$\int_0^{f_m} g(f) df = 1. \quad (2.2)$$

Le temps de cohérence se déduit donc de la densité d'énergie à partir de l'équation :

$$\Delta\tau = \int_0^{f_m} |g(f)|^2 df. \quad (2.3)$$

Pour illustration, lorsque nous prenons deux sources gaussiennes de même fréquence moyenne et de variance  $\delta f_1 > \delta f_2$ , cet estimateur donne un temps de cohérence plus faible pour la source 1, ce qui est logique. Plus la source est monochromatique, plus les phonons résultants auront un temps de cohérence élevé. Le temps de cohérence multiplié par la vitesse de groupe moyenne des phonons donne donc la longueur de cohérence des phonons :

$$l_c = v\Delta\tau. \quad (2.4)$$

Ce modèle permet donc d'avoir accès à une première estimation de la longueur de cohérence moyenne des phonons, liée à la monochromaticité du spectre des phonons. Nous voyons là apparaître deux points limitants pour ce modèle.

- Chaque phonon a en réalité sa propre largeur spectrale, liée à son temps de vie et il existe plusieurs ordres de grandeur entre le temps de cohérence des phonons acoustiques et optiques. Il serait idéal de développer une théorie qui décrive individuellement chaque mode.
- Dans cette travail, il n'est pas précisé si la cohérence étudiée était temporelle ou spatiale pour les phonons. Il n'est pas évident qu'elle soit identique pour les phonons et il conviendrait de pouvoir les étudier indépendamment.

Deux années plus tard, Simkin et Mahan [204] proposent une explication à la tendance de la conductivité thermique des super-réseaux en fonction de leur période. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant. Ce qui est important ici est le fait qu'ils supposent que le vecteur d'onde des phonons possède une partie imaginaire  $i/\Lambda$ , où  $\Lambda$  est pris comme le libre parcours moyen moyenné sur l'ensemble des phonons. Cette hypothèse permet de donner une extension spatiale finie aux phonons et explique la transition entre le régime de transport cohérent et incohérent dans les super-réseaux. Associer le libre parcours moyen à la partie imaginaire reste une hypothèse qu'il est nécessaire de vérifier.

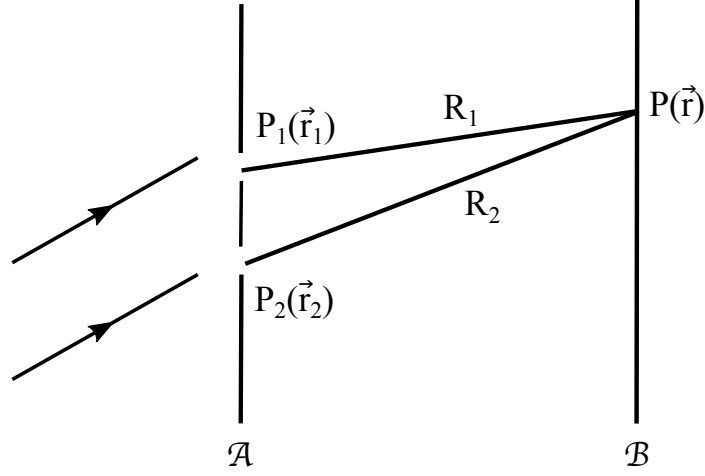
C'est sur ce constat que se base la théorie de la cohérence des phonons que nous souhaitons développer. Il était essentiel d'avoir accès à une description modale de la cohérence de chaque phonon, étant donné la différence de propriétés entre les phonons acoustiques et optiques.

## 2.2.2 Théorie de la cohérence de second ordre appliquée aux phonons

La cohérence de tout signal est intrinsèquement liée à la persistance de ses corrélations, qu'elles soient temporelles ou spatiales. Par exemple, la cohérence spatiale de la lumière est liée aux corrélations spatiales des ondes électromagnétiques [246, 247, 128, 37, 151, 220]. De même, la cohérence spatiale électronique est aussi attachée aux corrélations spatiales du champ électromagnétique [205]. La cohérence spatiale des condensats de Bose est, quant à elle, reliée aux corrélations spatiales de la fonction d'onde [69, 10, 18]. Tous ces exemples utilisent la théorie de la cohérence de second ordre, développée à l'origine pour l'optique [146]. Nous allons donc étendre cette théorie aux phonons.

### 2.2.2.1 Introduction à la fonction de cohérence mutuelle

Commençons par quelques considérations physiques avant de nous lancer dans le développement de la théorie. L'un des phénomènes physiques les plus connus liés à la cohérence sont les interférences avec les fentes de Young [146]. La présentation ci-dessous est aisément transposable à tout type de signal. Nous supposons une source monochromatique éclairant un écran  $\mathcal{A}$  opaque possédant deux trous aux positions  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ . Ces deux ouvertures réémettent le champ



**Figure 2.1** – Schéma de l'expérience d'interférences de deux ondes électromagnétiques avec les fentes de Young.

incident sur un second écran  $\mathcal{B}$ . Nous notons  $P(\vec{r})$  un point de l'écran  $\mathcal{B}$ ,  $R_1 = |\vec{r} - \vec{r}_1|$  et  $R_2 = |\vec{r} - \vec{r}_2|$ . Le champ total au point  $P$  et au temps  $t$  s'écrit comme la somme des deux champs provenant des ouvertures :

$$V(\vec{r}, t) = A_1 V(\vec{r}_1, t - t_1) + A_2 V(\vec{r}_2, t - t_2), \quad (2.5)$$

avec  $t_1 = R_1/c$ ,  $t_2 = R_2/c$  et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. Nous pouvons donc exprimer l'intensité lumineuse au point  $P$  et à l'instant  $t$  par :

$$\begin{aligned} I(\vec{r}, t) &= |V(\vec{r}, t)|^2 \\ &= |A_1|^2 I(\vec{r}_1, t - t_1) + |A_2|^2 I(\vec{r}_2, t - t_2) + \\ &\quad 2\text{Re}(A_1^* A_2 V^*(\vec{r}_1, t - t_1) V(\vec{r}_2, t - t_2)), \end{aligned} \quad (2.6)$$

avec  $I(\vec{r}_n, t - t_n) = |V(\vec{r}_n, t - t_n)|^2$ . En prenant la moyenne temporelle de l'intensité, notée  $\langle \dots \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \dots dt$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{r}, t) \rangle_t &= |A_1|^2 \langle I(\vec{r}_1, t - t_1) \rangle_t + |A_2|^2 \langle I(\vec{r}_2, t - t_2) \rangle_t + \\ &\quad 2\text{Re}(A_1^* A_2 \langle V^*(\vec{r}_1, t - t_1) V(\vec{r}_2, t - t_2) \rangle_t). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Le champ est supposé stationnaire et nous notons  $\tau = t_1 - t_2$ . Nous réécrivons donc l'équation 2.7 sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle I(\vec{r}, t) \rangle_t &= |A_1|^2 \langle I(\vec{r}_1, t) \rangle_t + |A_2|^2 \langle I(\vec{r}_2, t) \rangle_t + \\ &\quad 2\text{Re}(A_1^* A_2 \langle V^*(\vec{r}_1, t) V(\vec{r}_2, t + \tau) \rangle_t). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nous venons de faire apparaître la fonction de cohérence mutuelle  $\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tau)$  :

$$\Gamma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \tau) = \langle V^*(\vec{r}_1, t) V(\vec{r}_2, t + \tau) \rangle_t. \quad (2.9)$$

L'intensité au point P n'est donc pas égale à la somme des intensités provenant des deux ouvertures mais contient un terme croisé lié à la fonction de cohérence mutuelle. C'est ce terme de corrélation temporelle entre les points  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$  qui est à la base du phénomène d'interférences. Nous voyons là le lien intrinsèque entre cohérence et corrélation.

C'est à partir de la fonction de cohérence mutuelle qu'est construite la théorie de la cohérence de second ordre en optique ondulatoire. Nous allons l'étendre à la cohérence des phonons thermiques.

### 2.2.2.2 Applications aux phonons thermiques

Dans la section précédente, le champ d'intérêt était le champ électrique. Dans notre cas, nous nous tournons vers la cohérence des phonons, c'est-à-dire la cohérence des ondes de vibration excitées par les fluctuations thermiques du réseau cristallin. Ainsi, nous postulons que la cohérence des phonons est définie à partir des corrélations des déplacements des atomes par rapport à leur position d'équilibre. Nous pouvons donc définir la fonction de cohérence mutuelle d'un cristal quelconque de dimensionnalité  $d$  constitué de  $N_m$  mailles. Chaque maille contient  $N_a$  atomes et les vecteurs primitifs du réseau de Bravais sont notés  $\{\vec{a}_n\}_{n \in \{1..d\}}$ . La position de la maille  $n$  à l'équilibre est donnée par :

$$\vec{R}_n^0 = \sum_{m=1}^d c_n^m \vec{a}_m, \quad (2.10)$$

avec  $c_n^m$  des entiers relatifs. Nous notons  $\vec{b}_m$  les vecteurs primitifs de réseau réciproque et  $\vec{k}_n = \sum_{m=1}^d d_n^m \vec{b}_m$  un vecteur d'onde, qui correspond à la direction suivie dans la première zone de Brillouin. Le vecteur déplacement de l'atome  $b$  dans la maille  $m$  au temps  $t$  est donné par  $\vec{u}(t, \vec{R}_m^0, b)$  et son vecteur vitesse par  $\vec{v}(t, \vec{R}_m^0, b)$ . Nous pouvons travailler de façon équivalente, soit avec le déplacement, soit avec la vitesse. Nous avons choisi les vitesses pour des raisons pratiques car la position des atomes est souvent soumise aux conditions aux limites périodiques, ce qui rend les calculs numériques un peu plus longs qu'avec les vitesses.

La fonction de cohérence mutuelle des phonons est donc définie comme la corrélation croisée temporelle entre deux mailles  $m$  et  $n$  :

$$\Gamma(\tau, \vec{R}_m^0, \vec{R}_n^0) = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{N_a} m_b \langle \vec{v}(t, \vec{R}_m^0, b) \vec{v}(t + \tau, \vec{R}_n^0, b) \rangle_t. \quad (2.11)$$

Le facteur  $m_b/2$  a été ajouté pour avoir une expression similaire à une énergie cinétique. Le champ des vitesses est considéré comme stationnaire et sera extrait des simulations de Dynamique Moléculaire à l'équilibre thermodynamique. Nous pouvons en déduire la fonction de densité spectrale croisée  $W(\omega, \vec{R}_m^0, \vec{R}_n^0)$

définie comme la transformée de Fourier temporelle de la fonction de cohérence mutuelle :

$$W(\omega, \vec{R}_m^0, \vec{R}_n^0) = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{N_a} m_b \vec{v}^*(\omega, \vec{R}_m^0, b) \vec{v}(\omega, \vec{R}_n^0, b), \quad (2.12)$$

avec \* représentant la quantité complexe conjuguée. Il est intéressant de noter que lorsque  $m = n$ , nous retrouvons la densité d'états locale des phonons de la maille  $m$ . La densité spectrale de corrélation croisée donne donc accès aux corrélations spatiales du champ des vitesses pour chaque mode présent dans le système étudié.

Nous allons maintenant étendre la théorie de la cohérence de second ordre à des champs à l'équilibre, c'est-à-dire que le champ est localement homogène. Nous créons un nouvel opérateur que nous nommons la densité spectrale et directionnelle de corrélation croisée  $W(\omega, \vec{R})$  qui est non seulement associé aux corrélations temporelles du champ mais également spatiales.  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais. Elle est définie par l'équation suivante :

$$W(\omega, \vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{N_a} m_b \langle \vec{v}^*(\omega, \vec{R}^0, b) \vec{v}(\omega, \vec{R}^0 + \vec{R}, b) \rangle_{\vec{R}^0}, \quad (2.13)$$

où  $\langle \dots \rangle_{\vec{R}^0}$  représente la moyenne sur l'ensemble des mailles du système étudié. Nous allons maintenant montrer que cette quantité correspond à la transformée de Fourier spatiale de la densité spectrale d'énergie  $W(\omega, \vec{k})$  présentée dans la section 1.3.3.5. Pour cela, nous commençons par définir la transformée de Fourier des vitesses de chaque atome  $\vec{q}(\omega, \vec{k}, b)$  :

$$\vec{q}(\omega, \vec{k}, b) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{R}^0} \vec{v}(\omega, \vec{R}_m^0, b) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}^0}, \quad (2.14)$$

et réciproquement :

$$\vec{v}(\omega, \vec{R}^0, b) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \vec{q}(\omega, \vec{k}, b) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}^0}, \quad (2.15)$$

avec  $V$  le volume du système (à remplacer par la longueur ou la surface du matériau, suivant sa dimensionnalité). Nous avons accès par Dynamique du Réseau aux vecteurs propres de chaque mode  $\vec{e}(\vec{k}, b, \nu)$  pour un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une branche  $\nu$ . Nous utilisons les coordonnées normales  $\dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu)$  qui permettent de découpler les différents modes de vibration :

$$\dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu) = \sum_{b=1}^{N_a} \sqrt{m_b} \vec{e}^*(\vec{k}, b, \nu) \cdot \vec{q}(\omega, \vec{k}, b) \quad (2.16)$$

En utilisant l'orthonormalité des vecteurs propres, nous en déduisons :

$$\vec{q}(\omega, \vec{k}, b) = \sum_{\nu} \frac{1}{\sqrt{m_b}} \dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu) \vec{e}(\vec{k}, b, \nu). \quad (2.17)$$



En utilisant les équations 2.15 et 2.17, l'équation 2.13 devient :

$$\begin{aligned}
W(\omega, \vec{R}) &= \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{N_a} m_b \left\langle \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \vec{q}^*(\omega, \vec{k}, b) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i^0} \vec{q}(\omega, \vec{k}', b) e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{R}^0 + \vec{R})} \right\rangle_{\vec{R}^0} \\
&= \frac{1}{2} \sum_b m_b \left\langle \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \frac{1}{m_b} \dot{q}^*(\omega, \vec{k}, \nu) \bar{e}^*(\vec{k}, b, \nu) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i^0} \right. \\
&\quad \left. \dot{q}(\omega, \vec{k}', \nu') \bar{e}(\vec{k}', b, \nu') e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{R}^0 + \vec{R})} \right\rangle_{\vec{R}^0} \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \dot{q}^*(\omega, \vec{k}, \nu) \dot{q}(\omega, \vec{k}', \nu') \\
&\quad \left( \sum_b \bar{e}^*(\vec{k}, b, \nu) \bar{e}(\vec{k}', b, \nu') \right) \left\langle e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i^0} \right\rangle_{\vec{R}^0} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}}. \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Étant donné que  $\left\langle e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}_i^0} \right\rangle_{\vec{R}^0} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} V$  et que les vecteurs propres sont orthogonaux pour chaque vecteur d'onde, nous obtenons donc :

$$\begin{aligned}
W(\omega, \vec{R}) &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \dot{q}^*(\omega, \vec{k}, \nu) \dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu') \delta_{\nu\nu'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \\
&= \sum_{\vec{k}} \left( \sum_{\nu} \frac{1}{2} |\dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu)|^2 \right) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}. \quad (2.19)
\end{aligned}$$

La densité spectrale d'énergie est définie comme :

$$W(\omega, \vec{k}) = \sum_{\nu} \frac{1}{2} |\dot{q}(\omega, \vec{k}, \nu)|^2, \quad (2.20)$$

ce qui correspond à l'énergie cinétique du mode  $(\omega, \vec{k})$ . Nous concluons donc que la densité spectrale et directionnelle de corrélation croisée est bien la transformée de Fourier spatiale de la densité spectrale d'énergie. Ces deux quantités sont à la base des estimateurs permettant le calcul des longueurs de cohérence de chaque phonon. Il est intéressant de noter qu'à partir de la théorie de la cohérence des phonons, nous retrouvons à la fin, le formalisme de la méthode de la décomposition en modes normaux utilisée en Dynamique Moléculaire [160].

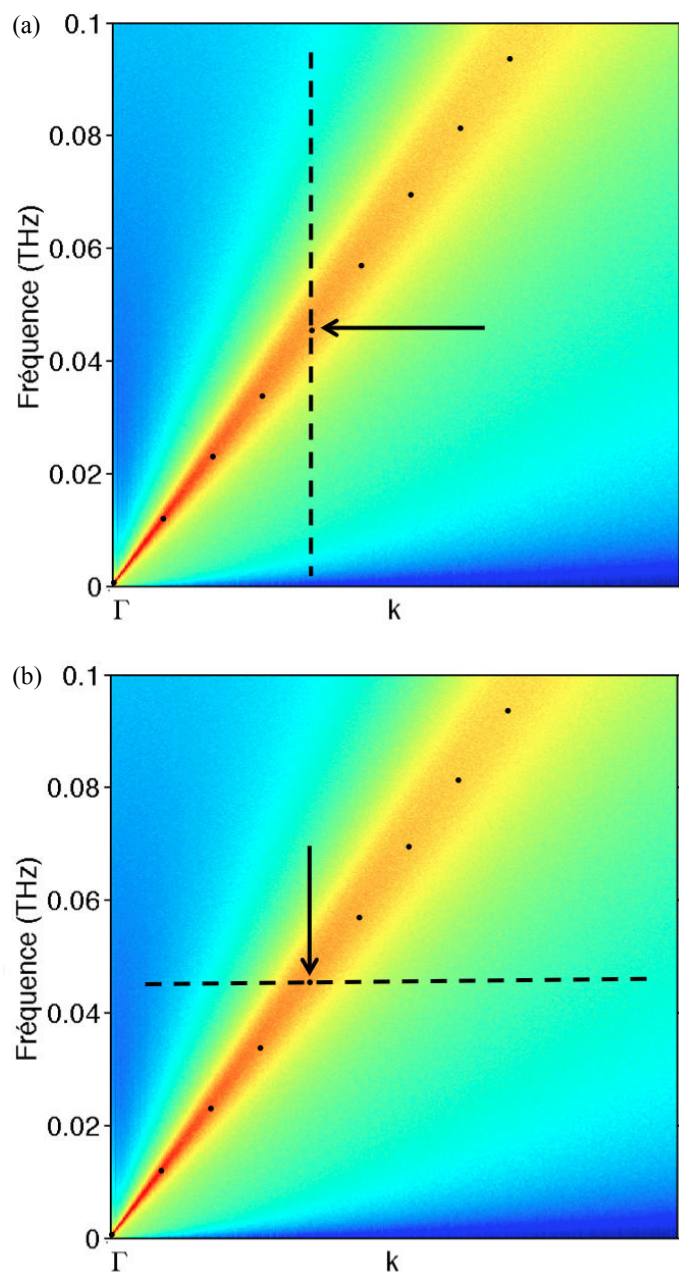
### 2.2.3 La cohérence temporelle et spatiale des phonons

Maintenant que nous avons développé la théorie de la cohérence des phonons, nous allons estimer les longueurs de cohérence temporelle et spatiale des phonons.

#### 2.2.3.1 La cohérence temporelle des phonons

L'étude de la cohérence temporelle est généralement reliée à la monochromaticité du champ considéré. Ceci est également valable dans le cas des phonons.

La figure 2.2.a. représente la densité spectrale d'énergie  $W(\omega, \vec{k})$  d'une branche longitudinale acoustique lorsque le système est anharmonique. Les points noirs



**Figure 2.2** – Densité spectrale d'énergie pour une branche longitudinale acoustique. (a) Étude dans le domaine fréquentiel correspondant à la cohérence temporelle à vecteur d'onde constant. (b) Étude dans le domaine des vecteurs d'onde associé à la cohérence spatiale à fréquence fixée.

représentent différents modes de cette branche. Nous considérons le mode indiqué par une flèche. Nous nous intéressons à la dépendance fréquentielle de la densité spectrale de ce mode à  $k$  fixé. Sa largeur fréquentielle correspond au temps de cohérence temporelle du mode.

En effet, écrivons la vitesse d'un atome sous la forme d'une onde plane progressive en une dimension pour simplifier les notations :

$$v(t, x) = v_0 e^{i(\omega t - kx)}. \quad (2.21)$$

Lorsque le système est purement harmonique, le spectre du mode n'a pas d'extension fréquentielle car il correspond à une fonction dirac. Sa pulsation  $\omega$  est réelle, son temps de cohérence temporelle, et par conséquent, sa longueur de cohérence temporelle sont infinis. Lorsque le système est anharmonique, sa pulsation devient complexe et sa partie imaginaire est reliée au temps de cohérence temporelle du mode. Nous pouvons ainsi réécrire l'équation 2.21 sous la forme :

$$v(t, x) = v_0 e^{i(\text{Re}(\omega)t - kx)} e^{-\text{Im}(\omega)t}. \quad (2.22)$$

La transformée de Fourier d'une exponentielle décroissante est une fonction lorentzienne dont la largeur fréquentielle est reliée à la partie imaginaire de la pulsation et donc au temps de cohérence temporelle  $\tau(k)$  du mode :

$$\tau(k) = \frac{1}{2\text{Im}(\omega(k))}. \quad (2.23)$$

La longueur de cohérence temporelle  $\Lambda(k)$  s'écrit donc comme :

$$\Lambda(k) = v_g(k) \tau(k) = \frac{v_g(k)}{2\text{Im}(\omega(k))}. \quad (2.24)$$

Or, en nous référant à la section 1.3.3.5, ce temps de cohérence temporelle a exactement la même définition que le temps de relaxation du mode. Ceci nous amène donc à conclure que le libre parcours moyen de chaque mode est égal à sa longueur de cohérence temporelle.

Revenons sur le modèle de Gang Chen [45]. Il estime un temps de cohérence à partir de la largeur fréquentielle de la densité d'énergie de l'ensemble des phonons. Il calcule donc un temps de cohérence temporelle et la longueur de cohérence associée est en réalité une valeur moyennée du libre parcours moyen des phonons.

### 2.2.3.2 La cohérence spatiale des phonons

La cohérence spatiale est liée aux corrélations spatiales du champ de vitesses atomiques. Il est donc nécessaire de considérer la densité spectrale et directionnelle de corrélation croisée, c'est à dire s'intéresser à la dépendance selon le

vecteur d'onde de la densité spectrale d'énergie. Ce cas correspond à la figure 2.2.b.

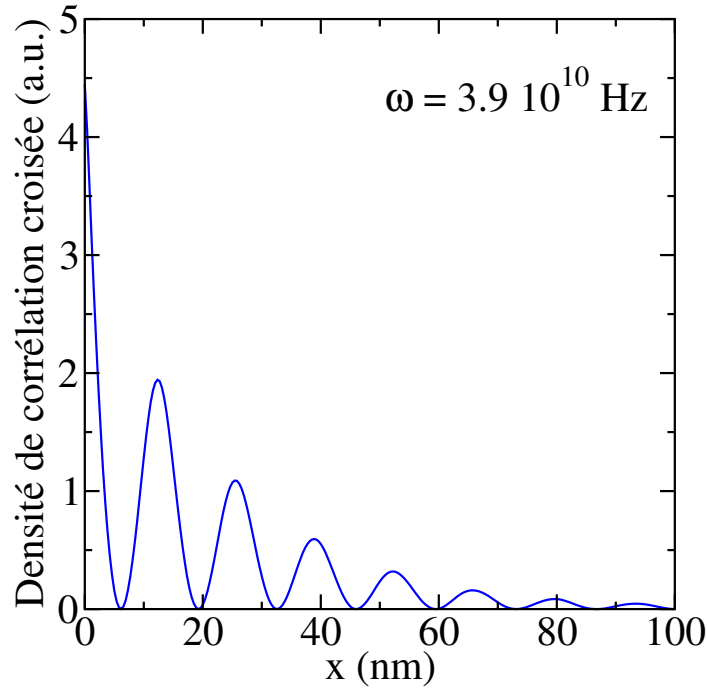
Comme dans le cas de la cohérence temporelle, le vecteur d'onde est réel lorsque le système est harmonique : le phonon a une structure d'onde plane avec une extension spatiale infinie. Dans le cas où le système contient de l'anharmonicité, le vecteur d'onde devient complexe et sa partie imaginaire est liée à l'extension du paquet d'onde du phonon. Nous notons  $l_c(\omega)$  la longueur de cohérence spatiale à la pulsation  $\omega$ . Nous pouvons donc écrire la vitesse d'un atome sous la forme :

$$v(t, x) = v_0 e^{i(\omega t - \text{Re}(k(\omega))x)} e^{-\text{Im}(k(\omega))x}. \quad (2.25)$$

La longueur de cohérence spatiale est définie comme :

$$l_c(\omega) = \frac{1}{2\text{Im}(k(\omega))}. \quad (2.26)$$

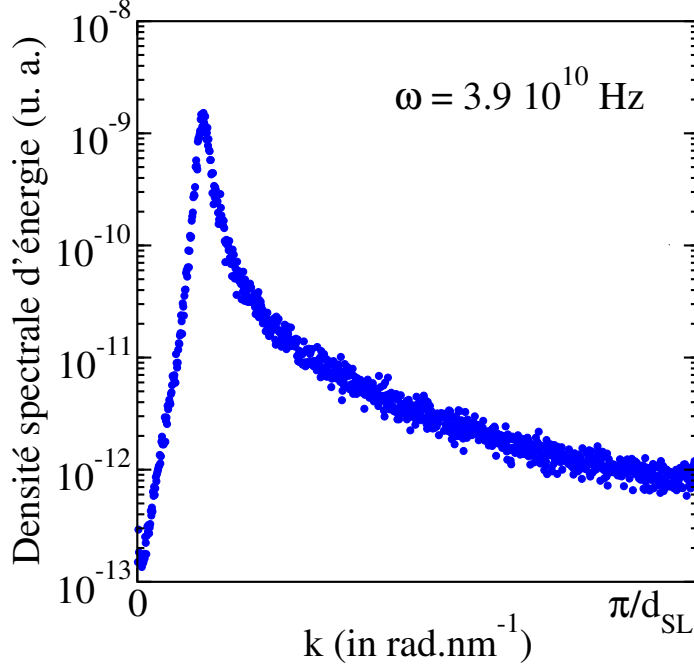
Pour illustration, nous avons tracé sur la figure 2.3 la densité spectrale croisée dans une chaîne linéaire avec un potentiel de Lennard-Jones à la fréquence de  $3,9 \cdot 10^{10}$  Hz. Nous observons une décroissance exponentielle de l'enveloppe de la



**Figure 2.3** – Densité spectrale croisée pour une chaîne linéaire avec un potentiel de Lennard-Jones pour  $\omega = 3,9 \cdot 10^{10}$  Hz.

fonction avec des battements correspondant à la longueur d'onde du mode  $\lambda$ , ce qui prouve que nous avons, pour les phonons, une partie imaginaire du vecteur

d'onde. La longueur de cohérence spatiale est donc déduite de la figure 2.3 en adaptant la fonction  $|\cos(2\pi/\lambda x)|^2 e^{-x/l_c}$  avec le paramètre  $l_c$ . De même, la densité spectrale de ce mode est tracée sur la figure 2.4. Cette fonction peut

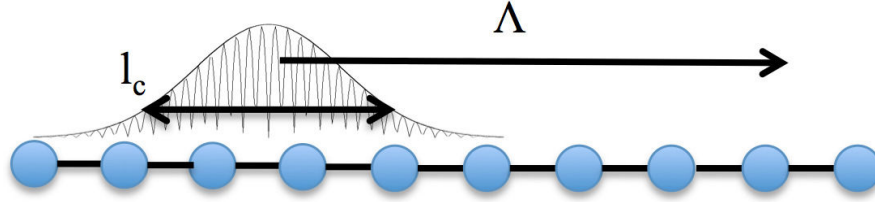


**Figure 2.4** – Densité spectrale d'énergie pour une chaîne linéaire avec un potentiel de Lennard-Jones pour  $\omega = 3,9 \cdot 10^{10}$  Hz.

être adaptée par une fonction lorentzienne  $f(k)$  qui s'exprime comme :

$$f(k) = \frac{C}{(k - \text{Re}(k_0))^2 + \text{Im}(k_0)} \quad (2.27)$$

Ainsi, si nous revenons sur le modèle développé par Simkin et Mahan [204], la partie imaginaire qu'ils avaient associée au libre parcours moyen est en réalité la longueur de cohérence spatiale. La figure 2.5 donne une représentation schématique de la valeur absolue d'un paquet d'onde de phonon et de son enveloppe. Il possède un libre parcours moyen  $\Lambda$ , correspondant à la distance moyenne qu'il parcourt entre deux collisions et de longueur de cohérence spatiale  $l_c$ , symbolisant son extension spatiale, le long d'une chaîne unidimensionnelle. Maintenant que nous avons défini clairement les longueurs de cohérence temporelle (libre parcours moyen) et spatiale, nous allons les comparer pour savoir si elles sont équivalentes ou s'il existe des différences entre elles.



**Figure 2.5** – Représentation schématique de la valeur absolue d'un paquet d'onde de phonon et de son enveloppe, possédant un libre parcours moyen  $\Lambda$  et de longueur de cohérence spatiale  $l_c$  le long d'une chaîne unidimensionnelle.

## 2.3 Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les matériaux massifs

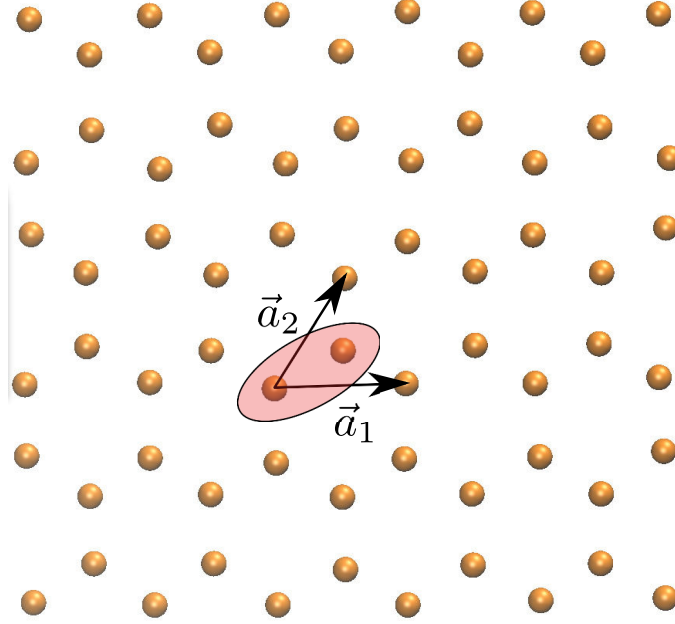
Nous allons comparer ces deux longueurs caractéristiques des phonons dans une monocouche de graphène par Dynamique Moléculaire à l'Équilibre afin d'avoir accès aux fluctuations des vitesses des atomes. La principale raison du choix de ce matériau est sa bidimensionnalité qui permet de construire un système long dans les deux directions de l'espace afin d'avoir une meilleure résolution dans l'espace réciproque. Après avoir détaillé les simulations de Dynamique Moléculaire effectuées, nous confronterons les libres parcours moyens avec les longueurs de cohérence spatiale.

### 2.3.1 Présentation du graphène

Le graphène est considéré comme l'un des matériaux les plus prometteurs pour ses propriétés physiques exceptionnelles. Il fut découvert par Novoselov *et al.* [173] en 2004, ce qui lui a valu le prix Nobel de physique 2010. Sa structure bidimensionnelle est représentée sur la figure 2.6. Il s'agit d'un réseau hexagonal dont la maille contient deux atomes indiqués en rouge sur le schéma aux positions (0,0) et (1/3,1/3). Cette structure fait apparaître un cône de Dirac dans la structure de bandes électroniques, ce qui en fait un semi-conducteur à gap nul. Les électrons se transportent au voisinage de ce cône avec une masse effective nulle, ce qui en fait un excellent conducteur électrique [38].

Le graphène n'est pas seulement célèbre pour ses propriétés de transport électronique mais également pour ses propriétés thermiques [251]. Balandin *et al.* ont mesuré une conductivité thermique de l'ordre de  $5000 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ , plus élevée par exemple que celle du diamant. De nombreuses études ont débattu de la réelle valeur de la conductivité thermique de ce matériau car il n'est pas évident de fabriquer une monocouche de graphène parfaite de grande dimension. Les grands libres parcours moyen génère également des effets de taille important dans ce système. Le graphène reste très certainement le matériau le plus étudié actuellement.

Nous avons construit une monocouche de graphène de 200 mailles primitives



**Figure 2.6** – Représentation schématique du cristal de graphène.  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont deux vecteurs primitifs du réseau et les deux atomes de la maille primitive sont indiqués par le disque rouge.

dans chacune des directions portées par les vecteurs primitifs, pour un total de 80000 atomes. Nous avons employé le potentiel de Tersoff [217] avec les paramètres optimisés pour le graphène de Lindsay *et al.* [136]. Ce potentiel est présenté en détail dans la section A.6. La figure 2.7 schématise la monocouche de graphène simulée à 500 K. Nous distinguons clairement les modes de vibra-

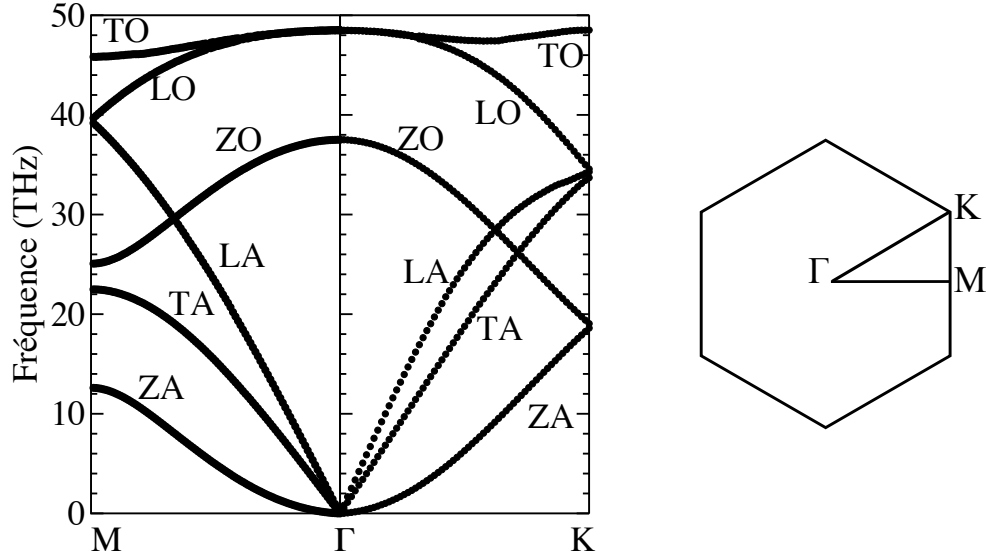


**Figure 2.7** – Monocouche de graphène par Dynamique Moléculaire à 500 K.

tion hors plan qui donnent une structure rugueuse à ce système bidimensionnel. Nous pouvons donc nous attendre à avoir de grandes longueurs de cohérence dans ce système, étant donné les persistances des corrélations spatiales. Le système est donc simulé à une température élevée afin d'avoir des longueurs de cohérence spatiale réduites. Nous avons opté pour  $T = 1500$  K. Le pas de temps est fixé à 0,5 fs, la relaxation en NVE dure 300 ps et nous enregistrons les vitesses de chaque atome toutes les 8 fs durant 131072 pas de temps.



Après avoir extrait la partie réelle de la pulsation propre de chaque mode, nous avons tracé sur la figure 2.8 les relations de dispersion des phonons dans les directions *armchair* ( $\Gamma M$ ) et *zigzag* ( $\Gamma K$ ). Les atomes de carbone étant



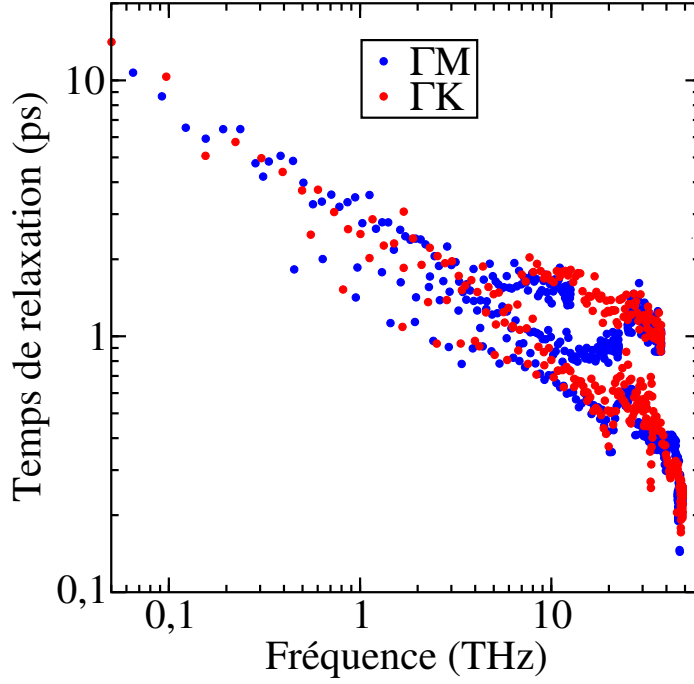
**Figure 2.8** – Relations de dispersion des phonons dans le graphène à partir de la densité spectrale d'énergie dans les directions *armchair* et *zigzag* avec la première zone de Brillouin associée.

relativement légers et les constantes de force relativement fortes, la fréquence de coupure des phonons dans le graphène est aux alentours de 50 THz. La branche flexurale acoustique, notée ZA, a une dépendance quasi-quadratique avec le vecteur d'onde [150, 138, 21] et donc une vitesse de groupe linéaire avec  $k$ . Il a été montré que ce sont ces modes qui transportent la majorité de l'énergie thermique [138, 75] malgré les faibles vitesses de groupe de ces modes. Maintenant que nous nous sommes assurés que nos simulations du graphène sont correctes, nous pouvons comparer les libres parcours moyens des phonons avec les longueurs de cohérence spatiale.

### 2.3.2 Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale

Avant de comparer le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale, nous calculons au préalable les temps de relaxation dans le graphène dans les directions *armchair* et *zigzag* avec la méthode de la décomposition en modes normaux [160]. La figure 2.9 montre que les temps de relaxation sont similaires dans les deux directions cristallographiques. Nous ne nous intéresserons donc qu'à la direction  $\Gamma M$ . Étant à haute température, les temps de relaxation



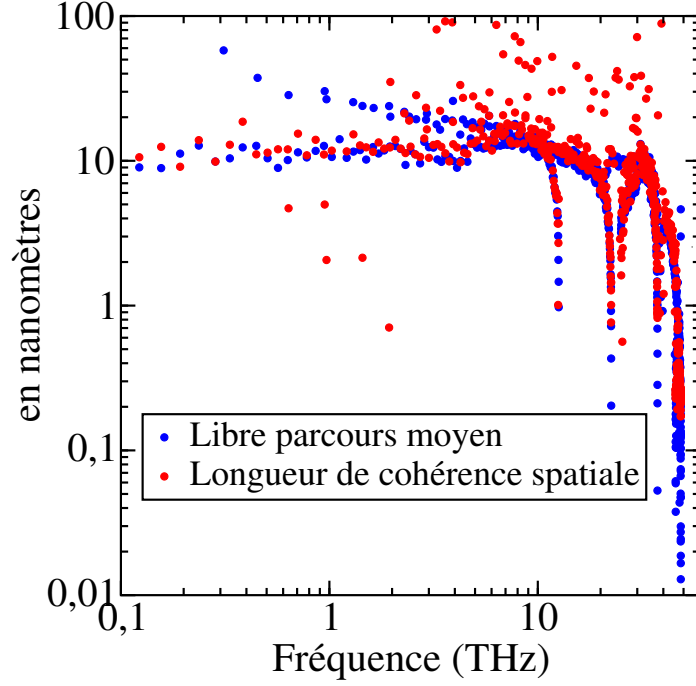


**Figure 2.9** – *Temps de relaxation des phonons dans les directions armchair et zigzag.*

sont relativement faibles pour un système aussi harmonique que le graphène. La figure 2.10 présente les libres parcours moyens de chaque mode dans le graphène dans la direction  $\Gamma M$  et également les longueurs de cohérence spatiale. Bien que nous soyons à haute température, les modes flexuraux acoustiques du graphène gardent un libre parcours moyen élevé, de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Passons maintenant à la comparaison entre ces deux longueurs caractéristiques. Elles sont égales pour la quasi-totalité des phonons. La plus grande dispersion des résultats dans le cas de la cohérence spatiale s'explique par la relative faible taille de notre système (49,84 nm).

Ainsi, la distance moyenne sur laquelle se propagent les phonons entre deux collisions inélastiques est égale à la taille de son paquet d'onde. Nous entendons par collision inélastique les interactions à au moins trois phonons. Ce sont les seuls processus de diffusion présents dans le graphène massif parfait. Cette égalité entre libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale est également valable dans le cas harmonique où le libre parcours moyen et l'extension spatiale de l'onde plane sont "égaux" et infinis.

Katayama *et al.* [108] ont réalisé une expérience pour exciter des phonons optiques proches du point K à partir de pulses ultra-courts de 7,5 fs. À partir du spectre d'absorption obtenu par spectroscopie Raman, ils ont mesuré une extension spatiale de paquet d'onde d'environ 6 nm. Dans nos simulations, nous avons, pour ce mode proche du point K, une valeur de 3 nm, relativement proche de la valeur expérimentale. Nous sommes à très haute température

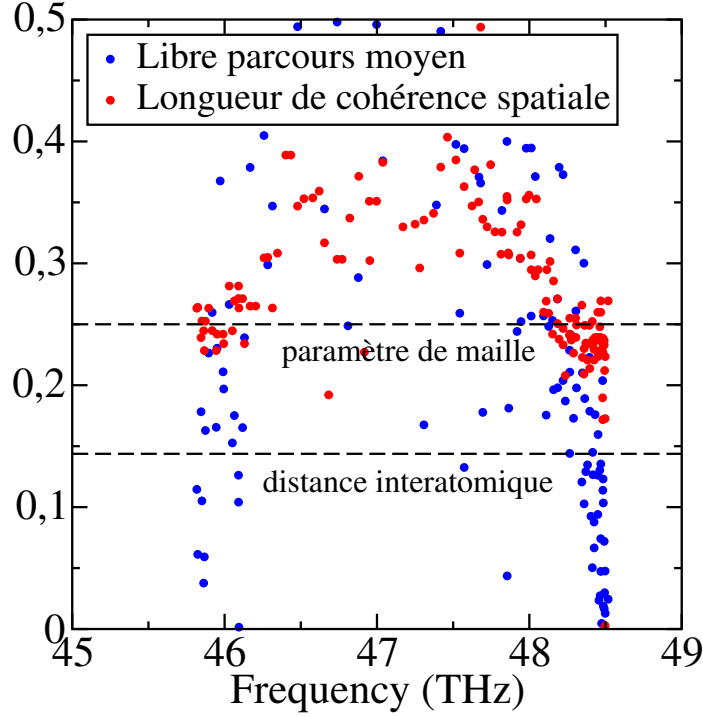


**Figure 2.10** – *Comparaison entre les libres parcours moyens et les longueurs de cohérence spatiale des phonons dans la direction  $\Gamma M$ .*

comparé à ces expériences, ce qui réduit notre longueur de cohérence spatiale. La figure 2.11 montre les deux longueurs caractéristiques pour les modes de la branche optique transverse. Cette branche possède une structure aplatie donc les vitesses de groupe des modes optiques transverses sont très faibles, en particulier, au centre et en bord de zone. Pour ces modes, le libre parcours moyen est plus faible que la distance entre deux atomes. Ces modes ne peuvent donc pas se propager dans le graphène. La longueur de cohérence spatiale converge vers une valeur proche de celle du paramètre de maille. C'est le seul endroit du spectre des phonons où le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale diffèrent vraiment l'un de l'autre. Ceci est la signature d'une onde localisée qui ne peut pas se propager mais engendre tout de même une relation de phase entre le déplacement des atomes voisins.

### 2.3.3 Relation analytique entre les deux longueurs caractéristiques

Cette relation d'égalité entre libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans le graphène peut sembler surprenante à première vue. Nous allons montrer qu'elle peut être démontrée sous certaines hypothèses que nous expliciterons. Il n'y a pas qu'avec les phonons qu'est associée une partie imaginaire à la pulsation ou au vecteur d'onde. Cela a déjà été réalisé pour



**Figure 2.11** – Zoom de la figure 2.10 sur la branche optique transverse.

les phonons-polaritons [90], dans les cristaux photoniques [119] ou pour les plasmons-polaritons. Nous nous inspirons de ces travaux pour déduire le modèle suivant. Nous notons  $f(\omega, k) = 0$  une relation de dispersion des phonons, où  $\omega$  et  $k$  sont tous les deux complexes :

$$\omega = \omega_0 + \Omega + i\omega'', \quad (2.28)$$

$$k = k_0 + \kappa - ik'', \quad (2.29)$$

avec  $(\omega_0, k_0)$  les modes propres associés à la matrice dynamique et  $f$  est supposée  $\mathcal{C}^\infty$ . En faisant l'hypothèse que  $|\Omega + i\omega''| \ll \omega_0$  et que  $|\kappa - ik''| \ll k_0$ , nous développons la relation de dispersion au premier ordre pour chacune des variables :

$$\begin{aligned} f(\omega, k) &= f(\omega_0, k_0) + (\Omega + i\omega'') \frac{\partial f}{\partial \omega}(\omega_0, k_0) \\ &\quad + (\kappa - ik'') \frac{\partial f}{\partial k}(\omega_0, k_0). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Comme  $\omega$  et  $k$  sont proches de  $\omega_0$  and  $k_0$ ,  $f$  est aussi la relation de dispersion dans le cas harmonique et donc  $f(\omega_0, k_0) = 0$ . De plus, si  $\Omega$  et  $\kappa$  sont négligeables devant  $\omega''$  and  $k''$ , l'équation 2.30 devient :

$$0 = (i\omega'') \frac{\partial f}{\partial \omega}(\omega_0, k_0) - (ik'') \frac{\partial f}{\partial k}(\omega_0, k_0) \quad (2.31)$$

La vitesse de groupe  $v_g(\omega_0, k_0)$  devient :

$$\begin{aligned} v_g(\omega_0, k_0) &= \frac{\partial \omega}{\partial k}(\omega_0, k_0) \\ &= \frac{\partial f}{\partial k}(\omega_0, k_0) / \frac{\partial f}{\partial \omega}(\omega_0, k_0). \end{aligned} \quad (2.32)$$

L'équation 2.31 donne finalement :

$$v_g(\omega_0, k_0) = \frac{\omega''}{k''} = \frac{\text{Im}(\omega)}{\text{Im}(k)}. \quad (2.33)$$

$\text{Im}(\omega)$  est associée au temps de relaxation  $\tau$  et  $\text{Im}(k)$  à la longueur de cohérence spatiale  $l_c$ .

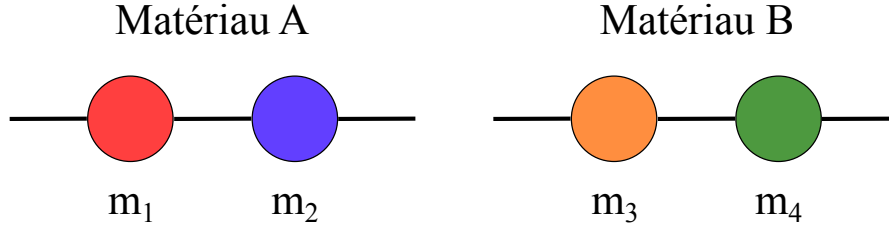
En conclusion, lorsque  $\Omega \ll \omega'' \ll \omega_0$  et  $\kappa \ll k'' \ll k_0$ , le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale prennent les mêmes valeurs.

## 2.4 Libre parcours moyen et longueur de cohérence spatiale dans les super-réseaux

Nous avons vu que le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale sont identiques pour la plupart des modes dans les matériaux massifs où seules les interactions inélastiques contribuent à une conductivité thermique finie. Les modes pour lesquels une différence apparaît sont ceux dont la vitesse de groupe est faible devant la vitesse du son. Nous nous tournons maintenant vers les super-réseaux. Ces structures possèdent des bandes de fréquences interdites, qui font tendre les vitesses de groupe vers zéro au centre et en bord de zone. Nous espérons donc voir des différences notables entre les longueurs de cohérence temporelle et spatiale dans ce type de matériaux. Les propriétés de transport de phonons dans les super-réseaux seront introduites en détail dans le chapitre suivant. Nous conseillons aux personnes qui ne sont pas familières avec les super-réseaux de se référer à la section 3.1. Pour cette section, nous souhaitons nous concentrer sur la comparaison des deux longueurs caractéristiques dans ce type de structure.

### 2.4.1 Présentation des super-réseaux simulés

Nous avons simulé des super-réseaux sous forme de chaînes unidimensionnelles pour la même raison que dans le cas du graphène. Nous souhaitons avoir la meilleure résolution possible dans l'espace réciproque. Les super-réseaux sont composés d'une alternance périodique d'au moins deux matériaux  $A$  et  $B$ , formant ainsi une période artificielle  $d_{SL}$ . La figure 2.12 schématise les deux matériaux utilisés pour construire la super-structure. Chacun des matériaux massifs est une chaîne unidimensionnelle diatomique dont les constantes de force sont les mêmes quels que soient les couples d'atomes considérés. Seule la



**Figure 2.12** – Représentation schématique des deux matériaux du super-réseau unidimensionnel.

masse diffère pour chaque type d'atome :  $m_1 = m_{Ar} = 39.94 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $m_2 = 2m_{Ar} = 79.88 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $m_3 = 1,5m_{Ar} = 59.91 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $m_4 = 3m_{Ar} = 119.82 \text{ g.mol}^{-1}$ . Nous avons utilisé le potentiel de Lennard-Jones, présenté dans la section A.2, avec les paramètres du cristal d'argon. La distance entre chaque atome est fixée à  $3.8509 \text{ \AA}$  et la longueur de l'ensemble des super-réseaux à  $3080,72 \text{ nm}$ , quelle que soit la période du super-réseau.

Nous avons choisi des chaînes diatomiques et non monoatomiques pour éviter d'avoir un transport anormal dans ces systèmes unidimensionnels [133]. La présence de deux atomes dans la maille permet d'avoir accès à davantage d'interactions phonon-phonon de type Umklapp et donc d'avoir des propriétés thermiques définies. Comme cela est représenté sur la figure 2.13, il y a quatre branches dans les relations de dispersion du super-réseau composé d'une couche du matériau A et d'une couche du matériau B, correspondant à  $d_{SL} = 1,54 \text{ nm}$ . Les vitesses de groupe s'annulent au centre et en bord de la première zone de Brillouin, comme dans le cas de la chaîne diatomique. Ceci correspond aux réflexions de Bragg : les phonons ne peuvent plus se propager d'un matériau à l'autre. La figure 2.14 donne les relations de dispersion lorsque  $d_{SL} = 6,16 \text{ nm}$ . Jusqu'à  $0,6 \text{ THz}$ , les branches ont des vitesses de groupe relativement importantes. Au delà, les branches sont plates et nous pouvons donc nous attendre à avoir des différences entre les libres parcours moyens et les longueurs de cohérence spatiale, comme dans le cas de la branche transverse optique dans le graphène.

#### 2.4.2 Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale

Nous pouvons passer à la comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale dans les super-réseaux unidimensionnels. Le pas de temps est fixé à  $4 \text{ fs}$ . Le système est tout d'abord relaxé dans l'ensemble microcanonique durant  $4 \text{ ns}$ . Les trajectoires dans l'espace des phases sont ensuite enregistrées tous les  $32$  pas de temps pour une durée totale de  $524288$  pas de temps. La température est fixée à une valeur de  $10 \text{ K}$ , faible devant la température de Debye dans l'argon massif ( $80 \text{ K}$ ), ce qui nous assure la stabilité du système. Le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale de chaque mode

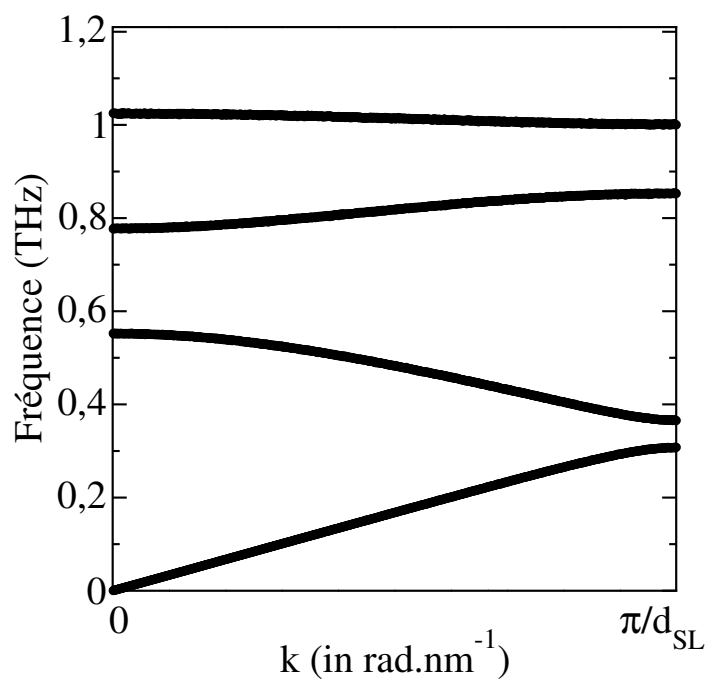


Figure 2.13 – Relations de dispersion du super-réseau avec  $d_{SL} = 1,54$  nm.

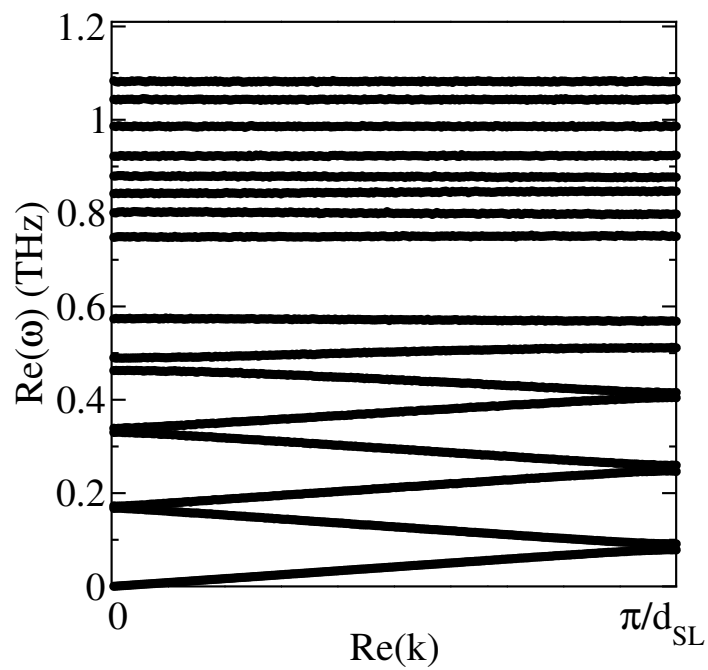
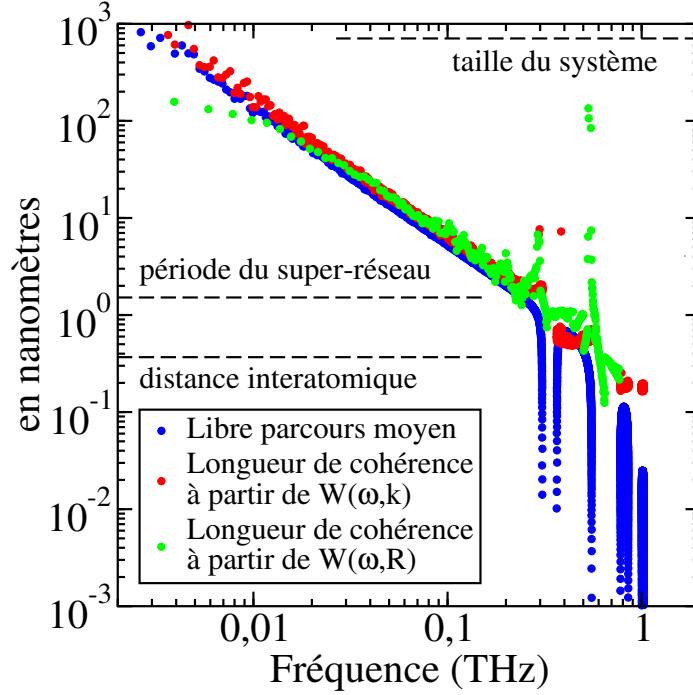


Figure 2.14 – Relations de dispersion du super-réseau avec  $d_{SL} = 6,16$  nm.

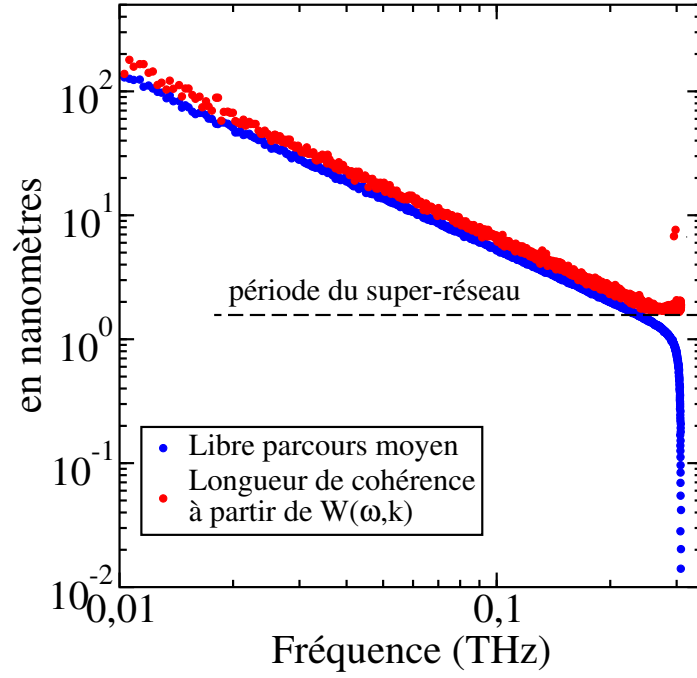
sont tracés sur la figure 2.15 pour le super-réseau avec  $d_{SL} = 1,54$  nm. Le libre



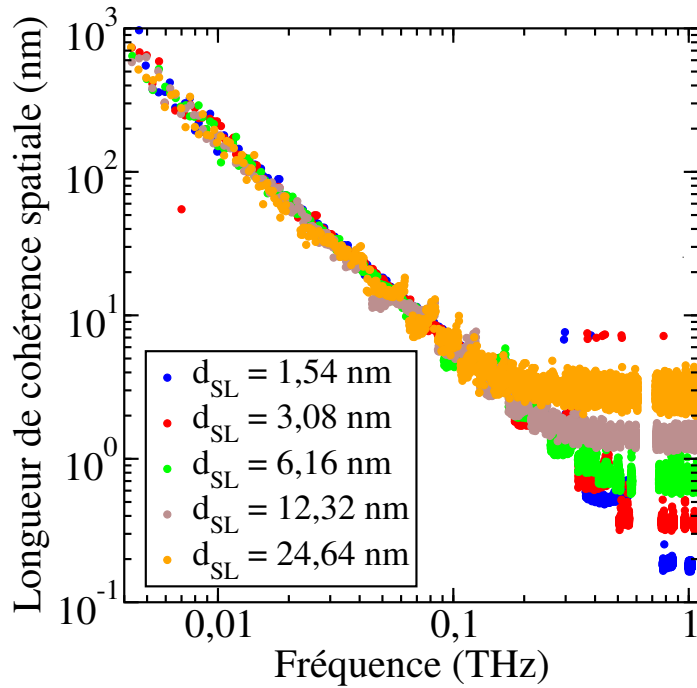
**Figure 2.15** – Comparaison du libre parcours moyen et de la longueur de cohérence spatiale des phonons dans le super-réseau unidimensionnel  $d_{SL} = 1,54$  nm.

parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale ont été calculés à partir de la densité spectrale d'énergie  $W(\omega, k)$ , c'est-à-dire dans l'espace réciproque. Il est important de rappeler qu'en utilisant cette méthode, nous projetons les vitesses de chaque atome sur les vecteurs propres de chaque mode. Ainsi, la résolution spatiale correspond à la période du super-réseau  $d_{SL}$ . Il est donc impossible de mesurer des longueurs de cohérence spatiale plus petites que  $d_{SL}$ . Pour la branche acoustique, le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale se confondent, comme dans le cas du graphène. La figure 2.16 effectue un zoom de la figure précédente sur les modes en bord de la première zone de Brillouin pour la branche acoustique. En bord de zone, le libre parcours moyen s'écroule subitement à cause des vitesses de groupe qui tendent vers zéro en s'approchant de  $k = \pi/d_{SL}$ . La longueur de cohérence converge elle, vers la valeur de la période du super-réseau : ceci est la signature de modes stationnaires. Ils ne peuvent pas se propager bien qu'il existe tout de même une corrélation spatiale de vibration.

La figure 2.17 compare les longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale d'énergie pour différentes valeurs de la période  $d_{SL}$ .



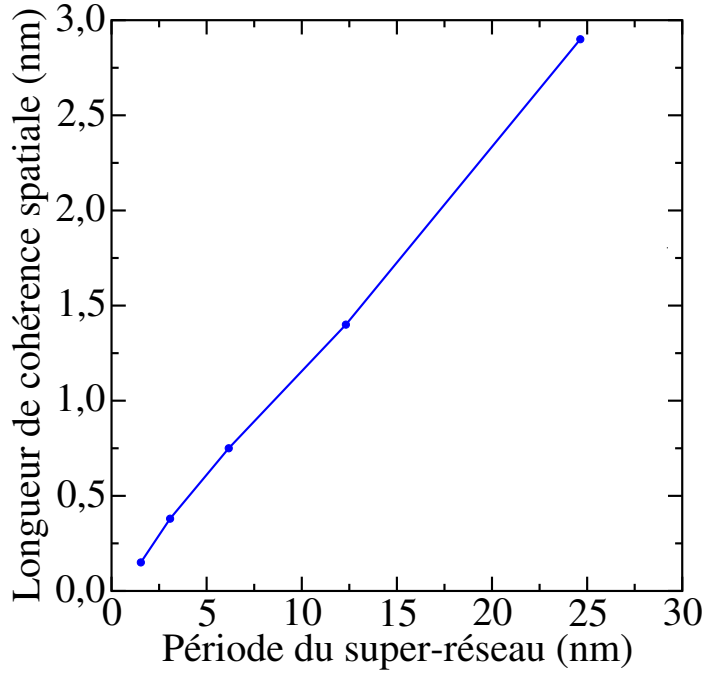
**Figure 2.16** – Identification de modes stationnaires dans le super-réseau unidimensionnel  $d_{SL} = 1,54$  nm.



**Figure 2.17** – Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale d'énergie pour différentes périodes de super-réseau.



Les branches acoustiques et les premières optiques ont les mêmes longueurs de cohérence spatiale, quelle que soit la valeur de la période. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant. La partie du spectre pour des fréquences supérieures à 0,1 THz est plus surprenante. Les longueurs de cohérence spatiale convergent vers une valeur limite pour chacune des périodes. Ce seuil est d'autant plus grand que la période est longue. La figure 2.18 montre que la valeur de seuil est proportionnelle à la période du super-réseau.



**Figure 2.18** – Valeurs moyennes des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale d'énergie pour la branche optique la plus élevée pour différentes périodes de super-réseau.

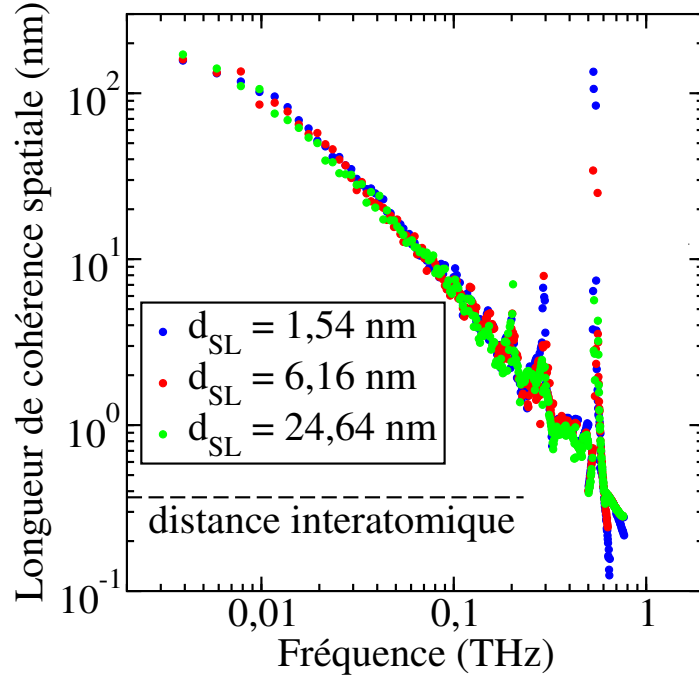
Le coefficient de proportionnalité est de l'ordre de  $1/8$ . Ces résultats sont en réalité des artefacts de calcul. En effet, ces seuils ont des valeurs bien plus faibles que la période du super-réseau. Nous sommes donc en train de nous intéresser à des longueurs plus petites que la résolution minimale de notre méthode, ce qui n'a aucun sens physique.

Nous avons donc calculé les longueurs de cohérence à partir de la densité spectrale et directionnelle croisée  $W(\omega, R)$ , donc dans l'espace direct (figure 2.15). Dans ce calcul, nous avons effectué les corrélations spatiales directement entre tous les atomes du cristal sans considérer de maille élémentaire. Ceci permet de réduire notre résolution spatiale à la distance interatomique. À nouveau, le libre parcours moyen et les longueurs de cohérence spatiale sont identiques pour la branche acoustique, excepté en bord de la première zone de Brillouin. Ceci est également vrai pour la première branche optique. La différence pour

les modes acoustiques à basse fréquence vient du fait que nous mesurons des extensions spatiales de paquets d'onde proches de la taille du système. Il y a donc une saturation des longueurs de cohérence à basse fréquence. Lorsque le libre parcours moyen ne chute pas à cause des vitesses de groupe, les deux longueurs caractéristiques sont similaires. Finalement, pour les autres branches optiques, lorsque le libre parcours moyen devient plus petit que la distance interatomique, la longueur de cohérence spatiale devient nulle et n'apparaît pas dans ce graphique en échelle logarithmique.

Une caractéristique intéressante de ce graphique est la présence de deux pics dans la longueur de cohérence spatiale dans des gammes de fréquences interdites. Ils sont reliés à des effets non linéaires qui ne peuvent pas être capturés à partir de la densité spectrale d'énergie qui utilise les modes propres de la matrice dynamique. Nous n'avons, pour le moment, aucune réelle explication de ces pics et nous cherchons encore des raisons de cette présence.

La figure 2.19 compare les longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale et directionnelle croisée  $W(\omega, R)$  pour différentes valeurs de périodes. Elles ne dépendent pas de  $d_{SL}$  et les pics non linéaires sont présents



**Figure 2.19** – Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité spectrale croisée pour différentes périodes de super-réseau.

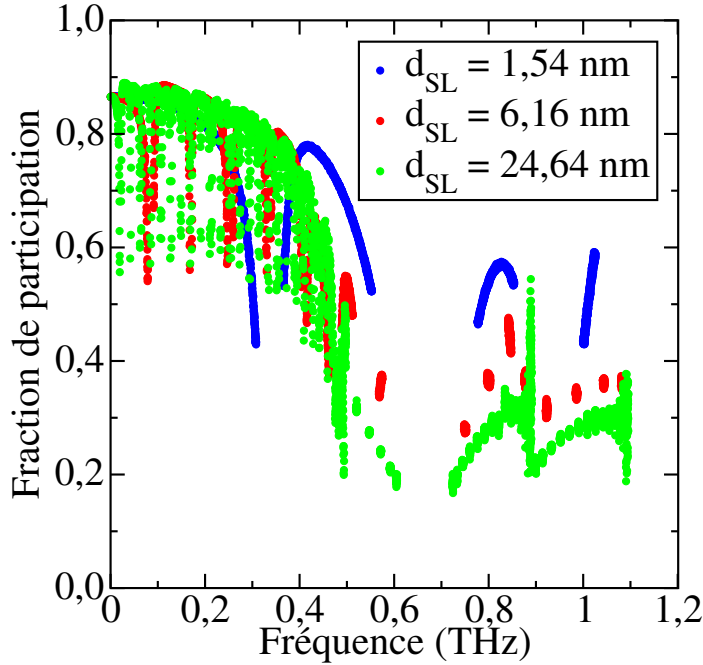
quelle que soit la période du super-réseau.

Nous terminons cette section par une considération relative à la localisation des modes. Jusqu'à présent, la localisation des phonons était estimée grâce au

calcul de la fraction de participation  $FP$  des atomes définie par [15] :

$$FP(\vec{k}, \nu) = \frac{1}{N_{at}} \frac{1}{\sum_{b=1}^{N_{at}} \left( \sum_{\alpha=1}^3 e^{*\alpha}(\vec{k}, b, \nu) e^{\alpha}(\vec{k}, b, \nu) \right)^2}. \quad (2.34)$$

Pour chaque mode, la fraction de participation est un nombre entre 0 et 1. Lorsque le mode est parfaitement délocalisé,  $FP = 1$ . Lorsqu'un seul atome est actif,  $FP = 1/N_{at} \approx 0$  lorsque  $N_{at}$  est grand. La figure 2.20 représente la fraction de participation pour chaque mode et pour différentes périodes. Pour les basses fréquences, les fractions de participation sont proches de 1, cela



**Figure 2.20** – Comparaison des longueurs de cohérence spatiale obtenues à partir de la densité de corrélation croisée pour différentes périodes de super-réseau.

signifiant que les modes ne sont pas localisés. Ceci est cohérent avec les calculs des longueurs de cohérence spatiale qui sont supérieures à la période, ce qui prouve que les phonons sont propagatifs dans la super-structure. Pour  $d_{SL} = 1,54$  nm, les deux branches les plus élevées ont une fraction de participation  $FP$  proche de 0,5, ce qui indique que seulement deux atomes sont actifs et donc que les modes sont localisés dans une seule couche de matériau. Ceci est à nouveau en accord avec nos calculs de longueur de cohérence spatiale. Plus la période du super-réseau est grande, plus la fraction de participation tend vers 0, indiquant que de moins en moins d'atomes de la maille sont actifs pour les modes optiques.

Ceci prouve que notre estimation de la longueur de cohérence spatiale peut être utile pour mettre en exergue les phénomènes de localisation des phonons. L'avantage de notre méthode est de pouvoir prendre en compte l'anharmonicité du système, contrairement à la fraction de participation qui est purement harmonique.

## 2.5 Conclusion et perspectives

Nous avons développé une théorie pour estimer les longueurs de cohérence temporelle et spatiale pour chaque mode du système étudié. Nous avons montré que la longueur de cohérence temporelle est une autre terminologie du libre parcours moyen. Nous avons comparé ces deux quantités dans les matériaux massifs et les super-réseaux. En résumé, le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale sont égaux pour la plupart des modes. Ainsi, les phonons se déplacent sans collision sur une distance égale à leur extension spatiale. Ceci implique la relation suivante :

$$v_g(\omega, k) = \frac{\partial \text{Re}(\omega)}{\partial \text{Re}(k)} = \frac{\text{Im}(\omega)}{\text{Im}(k)}. \quad (2.35)$$

Des différences apparaissent entre ces deux longueurs caractéristiques lorsque la vitesse de groupe devient faible, notamment lorsque les modes deviennent localisés ou stationnaires.

A partir de la longueur de cohérence spatiale calculée par la densité spectrale croisée, nous avons accès aux vibrations non linéaires. Des pics avec des longueurs de cohérence spatiale élevées apparaissent dans les gammes de fréquence interdite, quelle que soit la période du super-réseau. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour comprendre d'où viennent ces modes et quelles sont leurs propriétés. Une possibilité envisagée est d'avoir affaire à des solitons.

Finalement, nous avons montré que le calcul des longueurs de cohérence spatiale peut être utile pour quantifier les phénomènes de localisation en prenant en compte l'anharmonicité du système.

Nous allons maintenant utiliser le formalisme développé pour la cohérence des phonons thermiques pour caractériser le transport des phonons dans les super-réseaux.



## Chapter 3

# Transport de phonons dans les super-réseaux

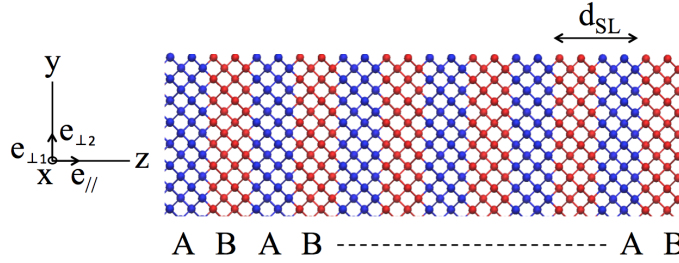
---

<b>3.1</b>	<b>Introduction au transport des phonons dans les super-réseaux . . . . .</b>	<b>88</b>
<b>3.2</b>	<b>Transport de phonons cohérent et incohérent dans les super-réseaux . . . . .</b>	<b>91</b>
3.2.1	Ancien estimateur de la longueur de cohérence spatiale	91
3.2.2	Définition du transport de phonon cohérent et incohérent . . . . .	93
<b>3.3</b>	<b>Lien entre le minimum de conductivité thermique et la longueur de cohérence spatiale . . . . .</b>	<b>93</b>
3.3.1	Transport de phonons dans les super-réseaux d'argon : effet du potentiel interatomique . . . . .	93
3.3.2	Transport de phonons dans les super-réseaux de silicium : effet d'une différence de masse . . . . .	99
3.3.3	Transport de phonons dans les super-réseaux de nanofils de carbure de silicium . . . . .	106
<b>3.4</b>	<b>Minimum de conductivité thermique dans les super-réseaux . . . . .</b>	<b>111</b>
3.4.1	Temps de relaxation dans les super-réseaux unidimensionnels . . . . .	112
3.4.2	Super-réseaux tridimensionnels . . . . .	114
<b>3.5</b>	<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>117</b>

---

### 3.1 Introduction au transport des phonons dans les super-réseaux

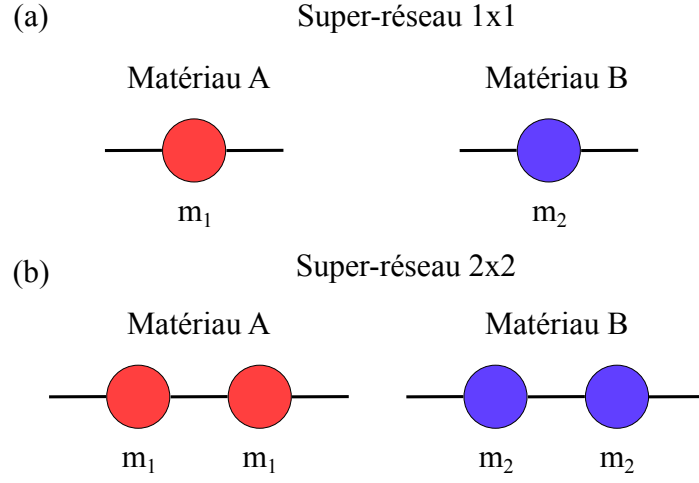
Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette partie, les modules thermoélectriques doivent être composés de matériaux possédant de bonnes propriétés de transport électronique, un coefficient Seebeck élevé, mais une conductivité thermique faible. Les super-réseaux se sont révélés être d'excellents composants thermoélectriques grâce à une conductivité thermique phononique extrêmement faible pour des cristaux. Revenons tout d'abord sur ce qu'est un super-réseau. Il s'agit d'un arrangement périodique d'au moins deux matériaux, comme cela est schématisé sur la figure 3.1. Le nom "super-réseau" vient du



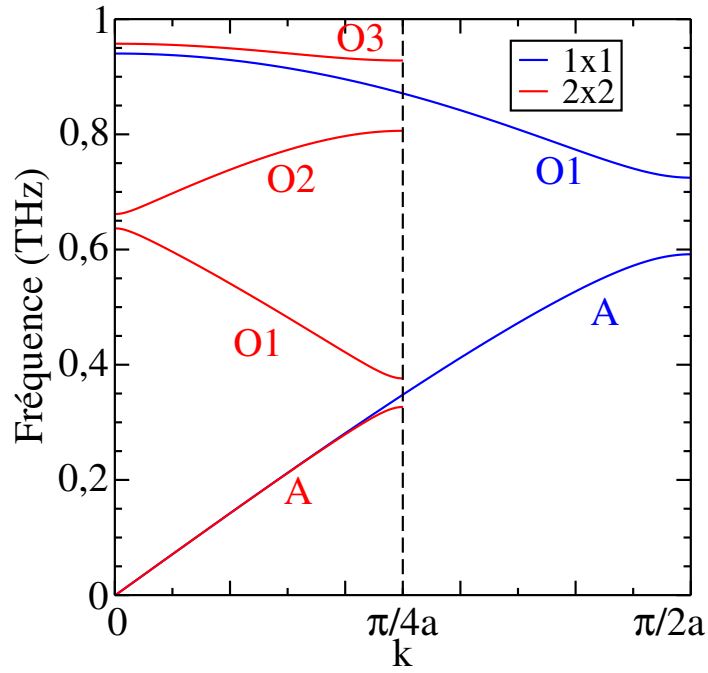
**Figure 3.1** – Représentation schématique d'un super-réseau composé de deux matériaux A et B, avec la période du super-réseau  $d_{SL}$ .

fait que cette période, notée  $d_{SL}$  sur la figure, s'ajoute à la périodicité naturelle existante des matériaux A et B. La première caractéristique étudiée par spectroscopie Raman dans les super-réseaux est le repliement de la première zone de Brillouin [50, 207]. Plaçons-nous dans le cas unidimensionnel pour illustrer notre propos. La figure 3.2 schématise deux super-réseaux unidimensionnels dont la période  $d_{SL}$  du cas b. (noté 2x2) est deux fois plus grande que celle du cas a. (noté 1x1). Chaque atome est séparé de son voisin par une distance  $a$ . Nous savons déjà que le cas 1x1 aura deux branches alors que le cas 2x2 en aura quatre. De plus, la période étant doublée dans le cas 2x2, la première zone de Brillouin, bornée par  $\pi/d_{SL}$  en sera réduite de moitié. La figure 3.3 représente les relations de dispersion de ces deux super-réseaux. La branche acoustique est similaire dans les deux cas jusqu'aux environs de  $k = \frac{\pi}{4a}$ . Ici, une ouverture de bande apparaît en bord de zone. Aucun phonon entre 0,31 THz et 0,38 THz ne peut être transporté dans le cas 2x2. Plus la période du super-réseau  $d_{SL}$  sera grande, plus la première zone de Brillouin correspondante sera repliée et comportera de bandes interdites. Les vitesses de groupe s'annulant au centre et en bord de zone de Brillouin, elles seront donc en moyenne plus faibles que dans le cas 1x1.

Hyldgaard et Mahan [96] ont montré à partir d'un modèle simple basé sur les relations de dispersion que la conductivité thermique perpendiculaire aux interfaces d'un super-réseau Si/Ge doit avoir un ordre de grandeur inférieure à



**Figure 3.2** – Super-réseaux unidimensionnels composés d’une alternance de matériaux A et B. (a) Chaîne diatomique, cas noté 1x1. (b) Deux atomes du matériau A sont alternés avec deux atomes du matériau B, cas noté 2x2.



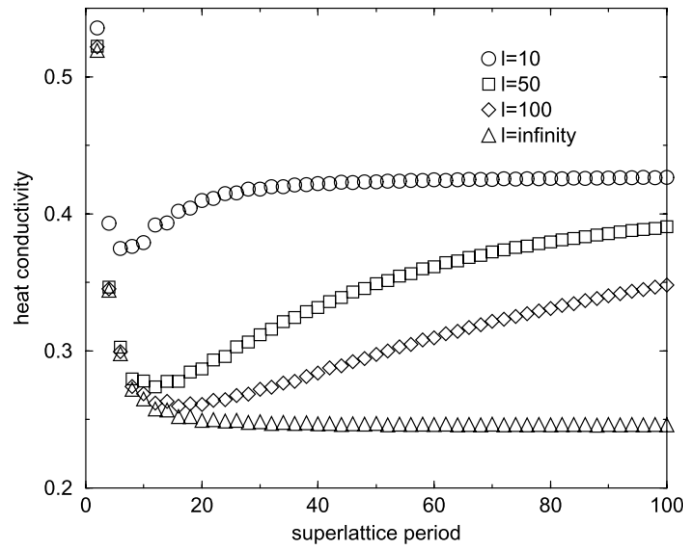
**Figure 3.3** – Relations de dispersion d’un super-réseau composé de chaînes diatomiques. A dénote la branche acoustique et O les branches optiques

celui des matériaux massifs. La raison de cette réduction vient seulement de l’affaiblissement des vitesses de groupe dans les super-réseaux par le repliement de la zone de Brillouin. Différents groupes [35, 130, 22, 92, 253] ont validé cette observation expérimentalement et les valeurs de conductivité thermique



obtenues sont même plus faibles que celles des alliages. Chen a, quant à lui, montré que la réduction de la conductivité thermique dans les super-réseaux pouvait être due à la diffusion des phonons aux interfaces rugueuses [44] mais également au confinement des phonons [45] dans chaque couche de matériau. Volz et Chen [237] ont calculé les conductivités thermiques par Dynamique Moléculaire avec la méthode de Green-Kubo et ont obtenu des résultats similaires.

Simkin et Mahan [204] ont clarifié la situation en postulant qu'il doit exister deux régimes de transport différents dans les super-réseaux, comme cela est représenté sur la figure 3.4. Ils ont introduit un vecteur d'onde complexe, dont



**Figure 3.4** – Conductivité thermique en unités réduites de super-réseaux en fonction de la période pour différentes valeurs moyennes de libre parcours moyen  $l$  (extrait de l'article de Simkin et Mahan [204]).

la partie imaginaire est donnée par  $i/l$  avec  $l$  une valeur moyenne du libre parcours moyen des phonons dans les super-réseaux. Ainsi, ils ont pu discriminer le fait que les phonons sont confinés ou non dans une couche du super-réseau. Ils ont identifié que pour les petites périodes du super-réseau, la conductivité thermique doit diminuer lorsqu'est augmentée  $d_{SL}$ . Ceci vient du repliement de la première zone de Brillouin qui crée des bandes de fréquences interdites et diminue donc la vitesse de groupe moyenne des phonons au centre et en bord de zone. Lorsque la période a une taille comparable à  $l$ , la conductivité thermique atteint un minimum. Finalement, les diffusions aux interfaces deviennent dominantes lorsque le libre parcours moyen devient plus petit que la période du super-réseau. Ce résultat, bien que basé sur des moyennes et un raisonnement qualitatif, a montré la réelle nature du transport des phonons dans les super-réseaux où les phonons peuvent se comporter comme des ondes

ou des particules.

Ce minimum de conductivité thermique a été étudié intensivement dans les années 2000 dans différents types de super-réseaux, à la fois numériquement [52, 97, 47, 214] et expérimentalement [231, 41, 191]. Une condition nécessaire à la présence d'un minimum de conductivité thermique est d'avoir des interfaces aussi parfaites que possible. Dans le cas contraire (défauts interfaciaux, pression aux interfaces), la conductivité thermique devient croissante avec l'épaisseur de la période [125, 214, 43], indiquant un régime de diffusion aux interfaces.

La notion de cohérence des phonons a été introduite à ce moment-là pour tenter d'expliquer cette transition d'un régime ondulatoire à un régime particulaire [45, 252, 125, 43]. Mis à part les modèles qualitatifs de Chen [45] et de Simkin et Mahan [204] présentés dans le chapitre précédent, il n'y avait dans la littérature aucun autre modèle permettant d'étudier la cohérence des phonons.

Nous allons donc utiliser la théorie de la cohérence des phonons que nous avons développée dans le chapitre précédent pour avoir une vision plus détaillée du transport de phonons dans les super-réseaux. Dans une première partie, nous définirons un critère quantitatif basé sur la longueur de cohérence spatiale pour qualifier le transport de phonons de "cohérent" ou "d'incohérent". Nous étudierons par la suite la longueur de cohérence spatiale des phonons dans différents types de super-réseaux et nous conclurons sur le transport de phonons dans les super-réseaux. Nous nous intéresserons finalement à la raison de l'existence de ce minimum de conductivité thermique dans les super-réseaux.

## 3.2 Transport de phonons cohérent et incohérent dans les super-réseaux

Avant de définir le transport de phonons cohérent et incohérent dans les super-réseaux, nous allons d'abord présenter une autre estimation des longueurs de cohérence spatiale, développée antérieurement à celle du chapitre précédent.

### 3.2.1 Ancien estimateur de la longueur de cohérence spatiale

Nous reprenons la même théorie que celle développée dans la Section 2.2.2. Ici, les longueurs de cohérence spatiale sont estimées à partir de la densité spectrale croisée, notée  $W(\omega, z_1, z_2)$  où  $z$  est la direction perpendiculaire aux interfaces du super-réseau. Pour rappel, elle représente les corrélations spatiales des mouvements atomiques pour chaque pulsation  $\omega$ .

Cette estimation a été créée avant la méthode présentée dans le chapitre précédent. En effet, nous n'avions pas vu que la décroissance spatiale de la densité spectrale croisée était exponentielle. Afin d'estimer l'extension spatiale de cette fonction, nous avons tout d'abord calculé le degré de cohérence pour chaque

fréquence défini par :

$$d(\omega, z_1, z_2) = \frac{W(\omega, z_1, z_2)}{\sqrt{W(\omega, z_1, z_1)W(\omega, z_2, z_2)}} \quad (3.1)$$

Comme dans le chapitre précédent, nous avons calculé la densité spectrale croisée du degré de cohérence :

$$C(\omega, n\Delta z) = \frac{1}{N_m - n} \sum_{k=1}^{N_m-n} d(\omega, z_k, z_{k+n-1}), \quad (3.2)$$

avec  $n \in \{0..N_m - 1\}$ ,  $N_m$  le nombre de mailles dans la direction de corrélation et  $\Delta z$  la résolution spatiale de la corrélation. La longueur de cohérence spatiale  $l_c(\omega)$  dans ce chapitre sera donc définie à partir de l'extension spatiale de  $C(\omega, n\Delta z)$ . Elle peut être extraite à partir de la variance de la densité spectrale du degré de cohérence normalisée [10, 18] :

$$l_c^2(\omega) = \frac{\sum_{k=0}^{N_m-1} |C(k\Delta z, \omega)|^2 (k\Delta z)^2}{\sum_{k=0}^{N_m-1} |C(k\Delta z, \omega)|^2} - \left( \frac{\sum_{k=0}^{N_m-1} |C(k\Delta z, \omega)|^2 k\Delta z}{\sum_{k=0}^{N_m-1} |C(k\Delta z, \omega)|^2} \right)^2. \quad (3.3)$$

Ici, la densité spectrale normalisée joue le rôle d'une densité de probabilité. Cette équation a été utilisée dans la littérature pour estimer les longueurs de cohérence spatiale à partir d'une expression analytique de la densité spectrale normalisée. Dans notre cas, elle sera calculée numériquement et associée à un bruit qui peut être réduit en faisant des moyennes d'ensemble mais ne peut pas devenir nul. Or, l'expression de  $l_c(\omega)$  pondère la densité normalisée par  $k\Delta z$ . Ceci signifie que le bruit obtenu pour  $z > l_c$  sera amplifié et ne sera plus négligeable comparé au signal utile. Il nous a donc fallu trouver un autre moyen de calculer les longueurs de cohérence spatiale. Nous définissons la fonction de distribution cumulée de la densité spectrale croisée du degré de cohérence  $F(\omega, n\Delta z)$  par :

$$F(\omega, n\Delta z) = \frac{\sum_{k=0}^n |C(\omega, k\Delta z)|^2}{\sum_{k=0}^{N_m-1} |C(\omega, k\Delta z)|^2}, \quad (3.4)$$

avec  $n \in \{0..N_m - 1\}$ . Étant une fonction de distribution cumulative, elle est comprise entre 0 et 1. En nous inspirant des estimations d'erreur à partir des densités de probabilité, nous avons défini la longueur de cohérence spatiale  $l_c(\omega)$  comme la distance à laquelle la fonction de distribution cumulée atteint la valeur de 95% :

$$F(\omega, l_c(\omega)) = 0,95. \quad (3.5)$$

Cette estimation donne des longueurs de cohérence spatiale deux à trois fois supérieures à l'estimation obtenue par l'adaptation par une exponentielle décroissante. Cela ne changera pas les conclusions de cette partie mais nous conseillons d'utiliser la méthode décrite dans le chapitre précédent dans le futur.

### 3.2.2 Définition du transport de phonon cohérent et incohérent

Comme cela a été montré dans la section d'introduction, deux régimes de transport de phonons coexistent dans les super-réseaux. Nous introduisons un nombre adimensionné pour discriminer les deux régimes de transport : la fraction entre la longueur de cohérence spatiale  $l_c(\omega)$  et la période du super-réseau  $d_{SL}$ . Lorsque  $l_c(\omega)/d_{SL} > 1$ , l'extension spatiale du mode est supérieure à la période du super-réseau. Le paquet d'onde existe simultanément dans les deux couches de matériau et est donc sensible à la relation de dispersion du super-réseau et donc au repliement de la première zone de Brillouin. Il se déplace dans un matériau homogène, sans interface, de façon balistique. Ceci a été démontré expérimentalement dans des super-réseaux de GaAs/AlAs. Dans ce matériau, la conductivité thermique est une fonction croissante du nombre de périodes et donc avec la taille du super-réseau. Ainsi, le libre parcours moyen n'est pas affecté par la présence des interfaces. Ce régime de transport est le régime cohérent.

Dans le cas contraire, lorsque  $l_c(\omega)/d_{SL} < 1$ , le régime de transport est dit incohérent. L'extension spatiale du paquet d'onde est plus petite que la période de la super-structure. Ainsi, les phonons diffusent aux interfaces, ce qui limite leur libre parcours moyen à une valeur maximale égale à la période  $d_{SL}$ .

## 3.3 Lien entre le minimum de conductivité thermique et la longueur de cohérence spatiale

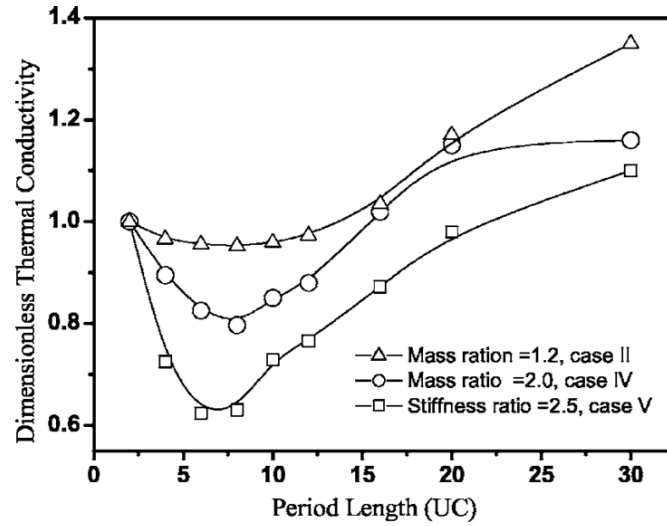
Nous allons calculer le spectre des longueurs de cohérence spatiale dans différents types de super-réseaux. Le but de cette section est de voir si l'estimation des longueurs de cohérence spatiale permet de prédire la transition entre le régime cohérent et incohérent.

### 3.3.1 Transport de phonons dans les super-réseaux d'argon : effet du potentiel interatomique

#### 3.3.1.1 Effet de la période du super-réseau

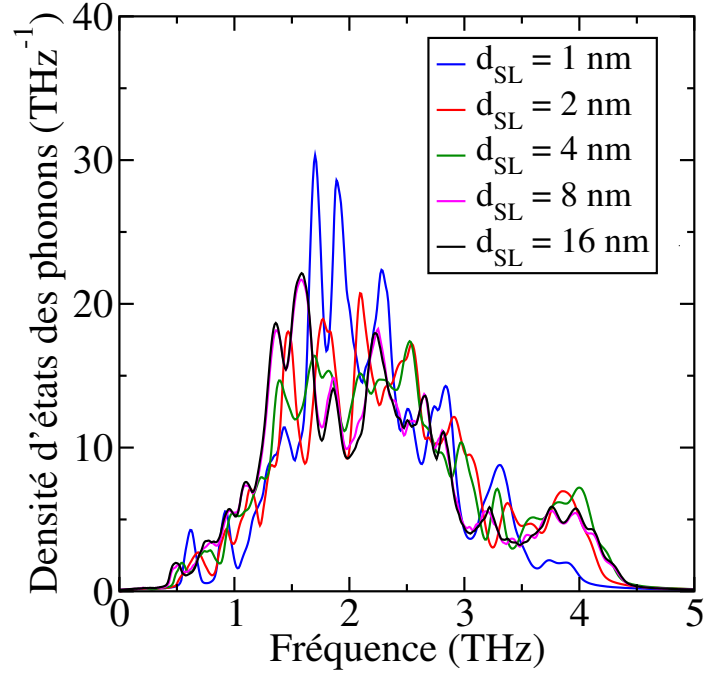
Nous commençons dans un matériau avec de faibles libres parcours moyens dans un super-réseau à base d'atomes d'argon. Nous avons employé le potentiel de Lennard-Jones avec une différence de profondeur de potentiel  $\epsilon$  entre les matériaux A et B :  $\epsilon_A = 2\epsilon_{Ar}$  et  $\epsilon_B = 5\epsilon_{Ar}$ . Le potentiel entre atomes de matériaux différents suit la règle de la moyenne arithmétique. Les masses utilisées sont

celles de l'argon et la température est fixée à 40 K. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les directions parallèles aux interfaces. La longueur du super-réseau est gardée constante à 80 nm pour éviter les effets de taille entre les différentes structures. Un pas de temps de 1 fs est choisi. Les super-réseaux sont tout d'abord relaxés en NPT pour 2 ns. Les trajectoires à l'équilibre sont enregistrées pendant 250 ps dans l'ensemble microcanonique avec 10 moyennes d'ensemble afin de calculer la densité spectrale croisée. Les propriétés thermiques de ce système ont déjà été étudiées dans la littérature par Chen *et al.* [47], lequel système correspond au cas V indiqué par des carrés sur la figure 3.5. Un minimum de conductivité thermique a été trouvé pour une

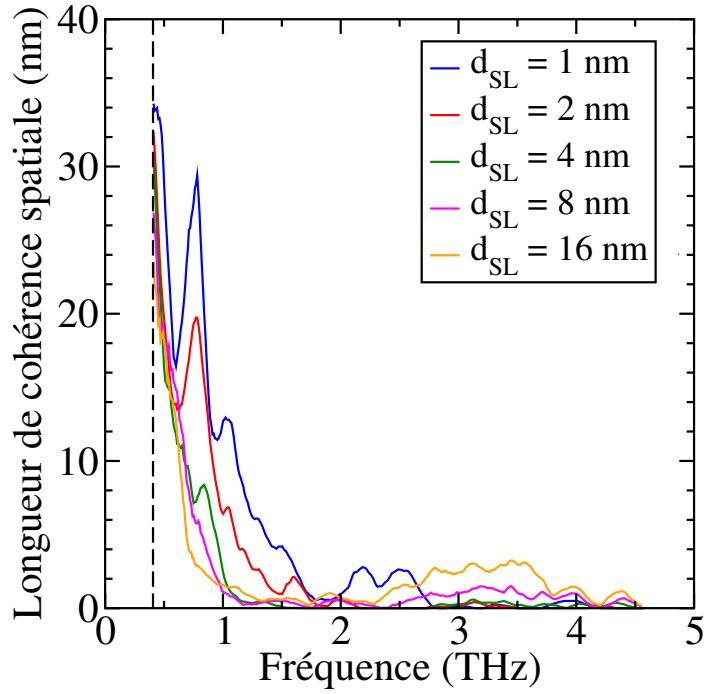


**Figure 3.5** – Conductivités thermiques des super-réseaux d'argon calculées par la méthode Non-Équilibre en fonction de la période  $d_{SL}$  (extrait de la Référence [47]).

période  $d_{SL} \approx 3 - 4$  nm, ce qui montre qu'il doit exister une transition entre un régime cohérent et incohérent pour ce matériau. Les densités d'état des phonons pour différentes valeurs de super-réseaux sont tracées sur la figure 3.6. Pour des périodes inférieures à 4 nm, la densité d'états est différente lorsqu'est changée  $d_{SL}$ . Ceci correspond à un effet de repliement de bandes associé à la variation de la périodicité du super-réseau. Ainsi, de plus en plus de bandes interdites sont créées et les pics de la densité d'états sont changés. Ceci est en accord avec la tendance de la conductivité thermique en fonction de  $d_{SL}$ . Pour des périodes supérieures à 4 nm, la densité d'états devient indépendante de  $d_{SL}$  suggérant un transport incohérent des phonons.



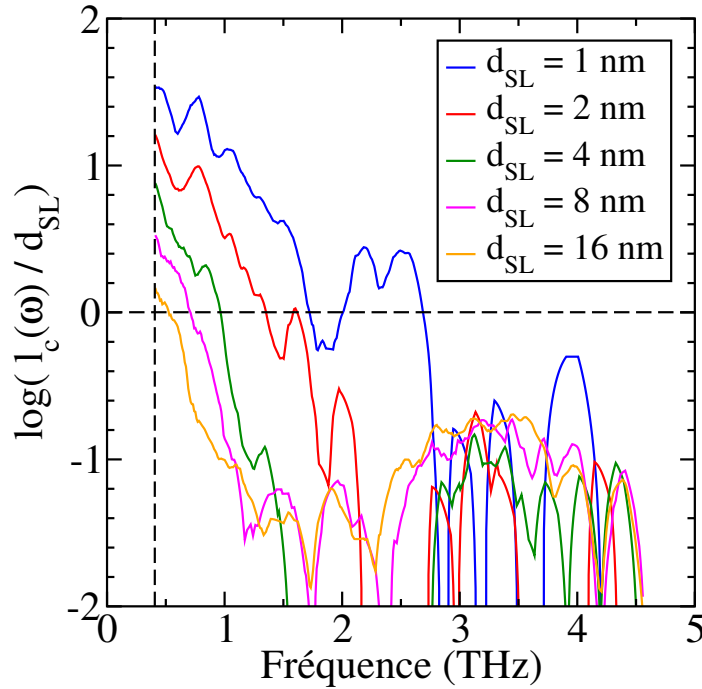
**Figure 3.6** – Densité d'états des phonons pour différentes valeurs de période  $d_{SL}$  du super-réseau d'argon.



**Figure 3.7** – Longueur de cohérence spatiale pour différentes valeurs de période  $d_{SL}$  du super-réseau d'argon.

Étudions maintenant la longueur de cohérence spatiale longitudinale, c'est-à-dire lorsque les vibrations sont polarisées perpendiculairement aux interfaces pour ces mêmes valeurs de période. Celles-ci sont représentées sur la figure 3.7. Les spectres de longueur de cohérence ont la même tendance, quelle que soit la valeur de  $d_{SL}$ . Il y a une claire décroissance de  $l_c(\omega)$  en fonction de la fréquence. Cette observation est en accord avec les résultats du chapitre précédent où une diminution monotone de la longueur de cohérence dans les super-réseaux unidimensionnels en fonction de la fréquence est observée. Le spectre des longueurs de cohérence est indépendant de la valeur de la période pour des phonons de faible fréquence. Pour les autres phonons, une diminution de la longueur de cohérence est mise en évidence, indiquant une perte de cohérence lorsqu'est augmentée la taille de la période. Les spectres restent tout de même similaires pour des périodes supérieures à 4 nm.

Afin de caractériser le transport des phonons dans ces super-réseaux, il est intéressant d'analyser le rapport entre la longueur de cohérence spatiale et la période du super-réseau (figure 3.8). La ligne pointillée horizontale délimite le régime de transport cohérent lorsque  $l_c(\omega) > d_{SL}$  (ou  $\log(l_c(\omega)/d_{SL}) > 0$ ) du régime de transport incohérent ( $\log(l_c(\omega)/d_{SL}) < 0$ ). La plupart des modes de



**Figure 3.8** – Longueur de cohérence spatiale normalisée par la période  $d_{SL}$  pour différentes valeurs de  $d_{SL}$  du super-réseau d'argon.

basse fréquence, participant au transport de l'énergie dans les super-réseaux, ont un transport cohérent jusqu'à 3 THz pour  $d_{SL} = 1$  nm. Les modes de plus haute fréquence ont une longueur de cohérence plus faible que 1 nm, indi-

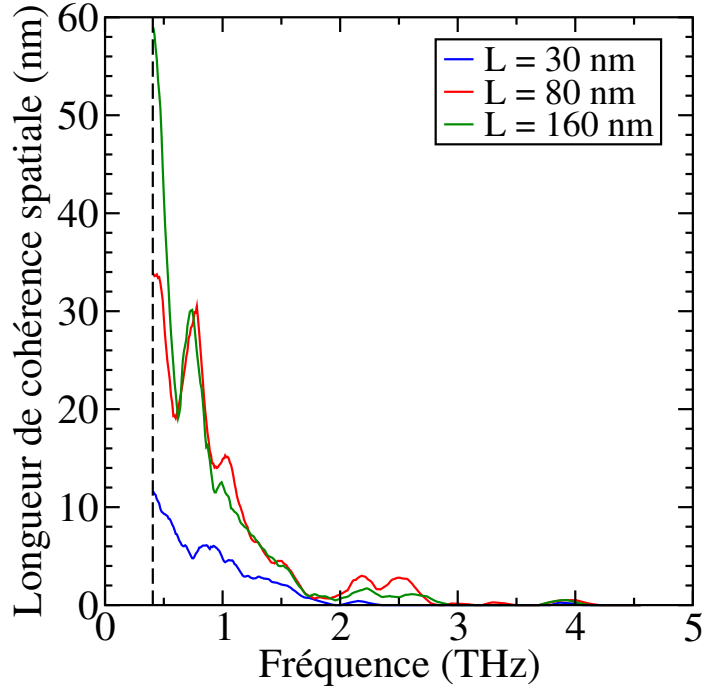
quant un transport incohérent de cette partie du spectre. Nous avons donc un transport de phonons partiellement cohérent dans les super-réseaux. Une partie du spectre se déplace de façon balistique et est soumis aux phénomènes de repliement de bandes. Ce comportement balistique a été observé expérimentalement par Luckyanova *et al.* [143] où la conductivité thermique est proportionnelle à la taille du super-réseau. Ceci a également été calculé numériquement à partir de simulations de Dynamique Moléculaire non Équilibre [134, 256]. Une autre partie du spectre se déplace selon un régime incohérent et subit des collisions aux interfaces. Différents modèles ont été développés pour tenter de prendre en compte simultanément ces deux régimes [241, 256]. Ces deux modèles restent qualitatifs et des développements supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir prendre en compte le transport de chaque mode individuellement. Lorsque la période du super-réseau augmente, de moins en moins de modes sont transportés de façon cohérente. Finalement, pour  $d_{SL} = 16$  nm, seule une très petite fraction des modes ressent encore la super-périodicité du système. La transition cohérent-incohérent observée à partir des conductivités thermiques est en accord avec les spectres de longueur de cohérence. Pour 8 nm, très peu de modes sont cohérents, ce qui permet de conclure que notre définition du transport cohérent et incohérent est en corrélation avec les résultats déjà observés dans la littérature.

### 3.3.1.2 Effet de la taille du super-réseau

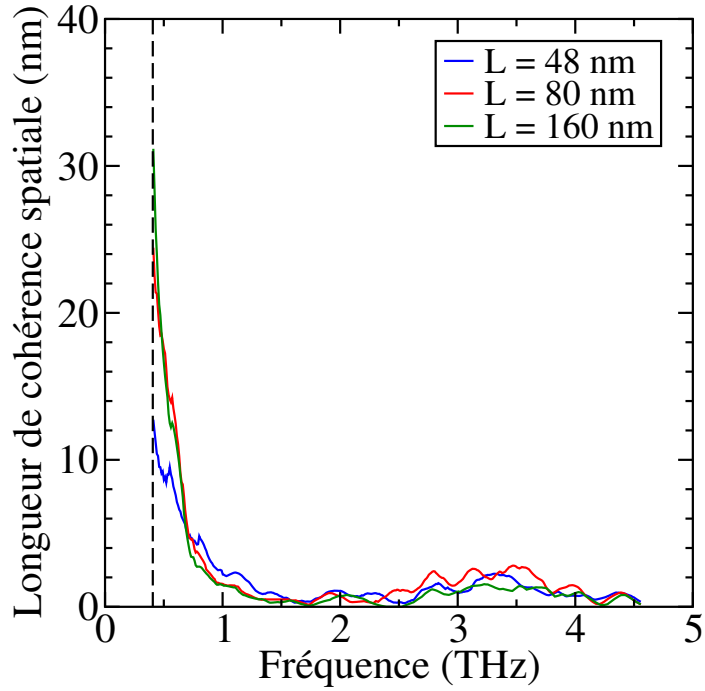
Les résultats précédents ont été obtenus avec une taille constante de 80 nm du super-réseau, en faisant varier la valeur de la période. Gardons maintenant constante la période  $d_{SL}$  et étudions l'effet de la taille du système sur les longueurs de cohérence spatiale. Nous nous plaçons d'abord sur le régime de transport cohérent, avec  $d_{SL} = 1$  nm. La figure 3.9 montre l'évolution du spectre des longueurs de cohérence pour différentes tailles de système. Une augmentation de la longueur de cohérence spatiale est observée pour les modes de fréquence inférieure à 2 THz lorsque la taille passe de 30 nm à 80 nm. Le spectre évolue beaucoup moins entre 80 nm et 160 nm, sauf pour les modes de très basse fréquence. D'après les résultats du chapitre précédent, nous savons que la longueur de cohérence spatiale augmentera avec la taille du système jusqu'à atteindre la valeur du libre parcours moyen du mode, qui peut être de l'ordre de 100 nm dans des cristaux d'argon.

La même étude est faite pour  $d_{SL} = 16$  nm dans le régime incohérent et est tracée sur la figure 3.10. La taille du système a, cette fois-ci, moins d'effet sur les valeurs de longueur de cohérence spatiale, ce qui montre que nous ne sommes plus dans un régime balistique pour la plupart des phonons.





**Figure 3.9** – *Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour  $d_{SL} = 1$  nm, dans le régime de transport cohérent.*



**Figure 3.10** – *Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour  $d_{SL} = 16$  nm, dans le régime de transport incohérent.*

### 3.3.2 Transport de phonons dans les super-réseaux de silicium : effet d'une différence de masse

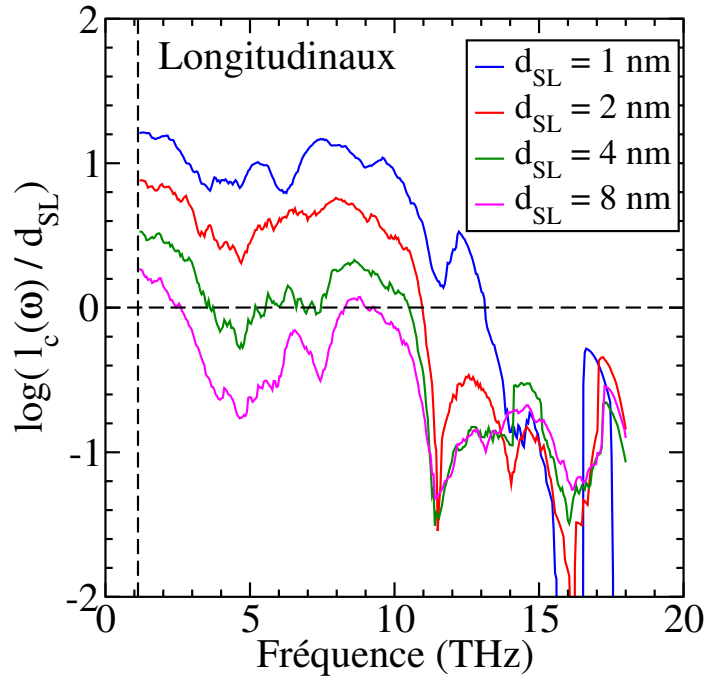
Nous changeons maintenant de système avec un super-réseau composé de matériaux possédant des phonons de grand libre parcours moyen et des masses différentes.

#### 3.3.2.1 Effet de la période du super-réseau

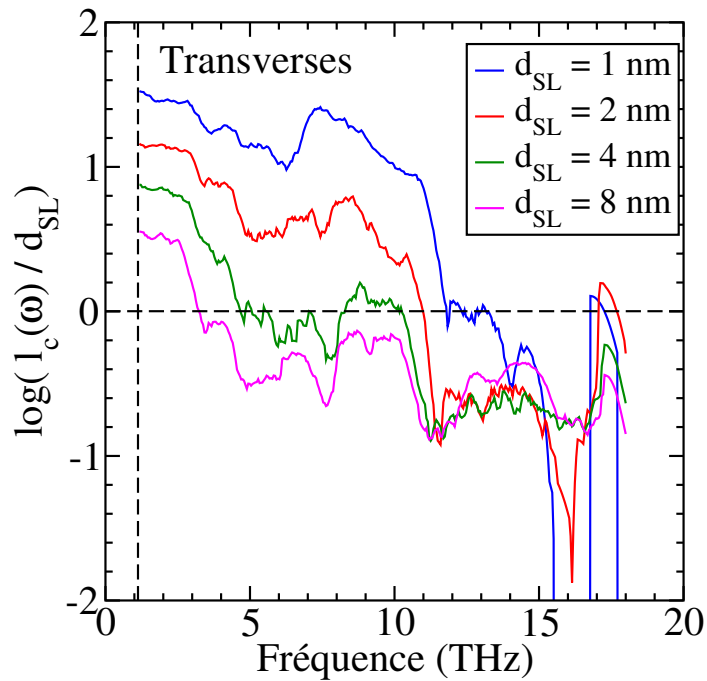
Nous calculons à présent les propriétés de super-réseaux composés d'une couche de silicium et d'une deuxième couche d'isotope de silicium avec une masse  $m_{lSi} = 2m_{Si}$ . Le potentiel de Stillinger-Weber est employé avec les mêmes paramètres quel que soient les types d'atomes considérés. Nous évitons ainsi les problèmes de contraintes aux interfaces qui pourraient affecter grandement les longueurs de cohérence spatiale. Ce potentiel est présenté en détail dans la Section A.5. Une différence d'impédance acoustique proche de celle dans les super-réseaux Si/Ge est donc créée dans ce système. La même procédure pour les simulations de Dynamique Moléculaire a été utilisée que dans le cas des super-réseaux d'argon. La longueur du système est cette fois-ci fixée à 40 nm et la température à 300 K.

Les longueurs de cohérence spatiale pour les phonons longitudinaux sont à nouveau comparées pour différentes périodes de super-réseau sur la figure 3.11. Pour  $d_{SL} = 1$  nm, la totalité du spectre acoustique a une longueur de cohérence spatiale plus grande que la période du super-réseau. À nouveau, les modes optiques ont un transport incohérent comme dans le cas précédent. Lorsque la période du super-réseau augmente, de plus en plus de modes deviennent incohérents et auront tendance à diffuser aux interfaces. Nous prédisons ici une transition entre le régime cohérent et incohérent aux alentours de 4 nm pour ce système.

La figure 3.12 montre la même étude mais pour des polarisations transverses, c'est-à-dire des vibrations parallèles aux interfaces. Les valeurs de longueur de cohérence spatiale sont légèrement supérieures dans le cas transverse que longitudinal. Nous observons tout de même la même tendance que dans le cas longitudinal et la transition entre le régime cohérent et incohérent doit se situer vers 4 nm. Nous ne nous intéresserons donc, par la suite, qu'aux phonons longitudinaux.

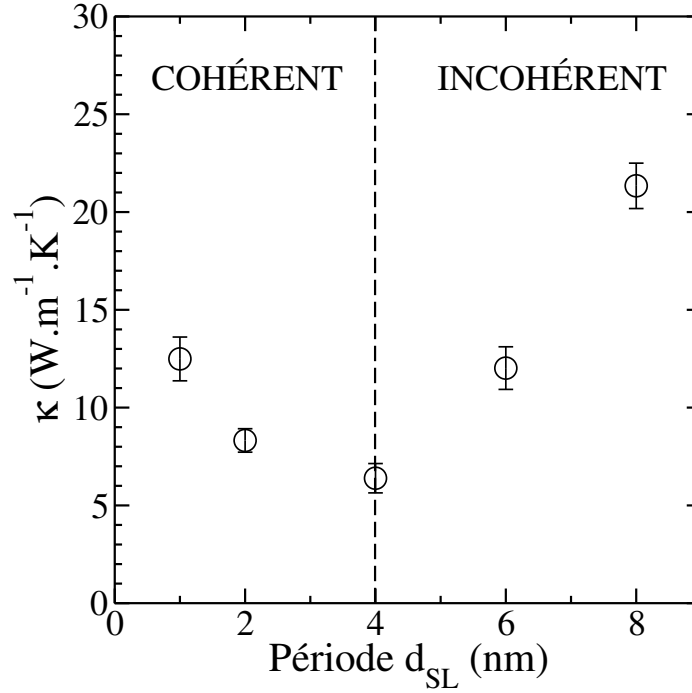


**Figure 3.11** – Longueur de cohérence spatiale pour les phonons longitudinaux normalisée par la période  $d_{SL}$  pour différentes valeurs de  $d_{SL}$  du super-réseau de silicium.



**Figure 3.12** – Longueur de cohérence spatiale pour les phonons transverses normalisée par la période  $d_{SL}$  pour différentes valeurs de  $d_{SL}$  du super-réseau de silicium.

Pour savoir si nos prédictions pour la transition de régime sont correctes, nous avons calculé la conductivité thermique de ces super-réseaux par la méthode de Green-Kubo. La figure 3.13 représente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la période des super-réseaux à 500 K. La température est plus



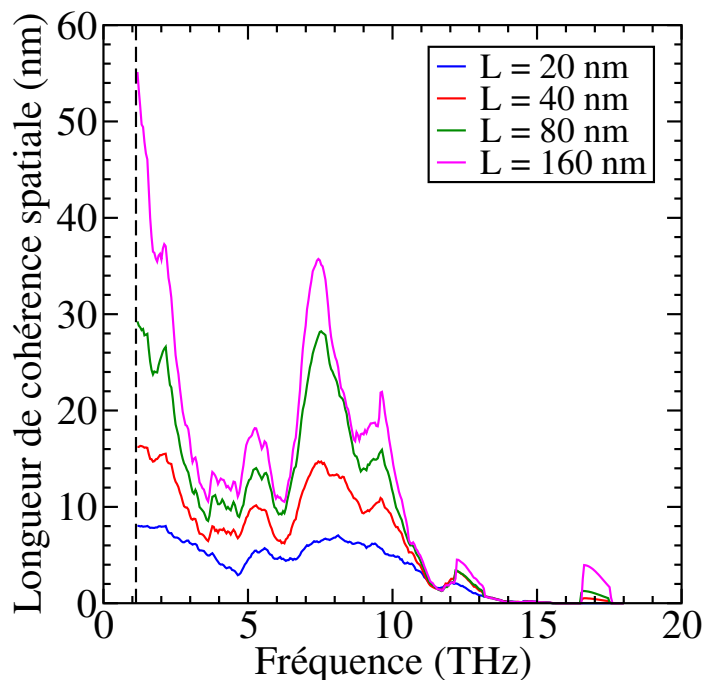
**Figure 3.13** – Conductivité thermique des super-réseaux de silicium à 500 K en fonction de la période  $d_{SL}$ .

élevée que pour le calcul des longueurs de cohérence car nous ne souhaitons pas être à une température trop basse comparé à la température de Debye (600 K) pour le silicium. Premièrement nous obtenons, comme dans la littérature, des valeurs très faibles de conductivité thermique dans les super-réseaux comparé à celles dans le cas massif. Un minimum de conductivité thermique est présent pour une période de 4 nm, comme nous l'avons prédit à partir du calcul des longueurs de cohérence. Ainsi, ce dernier permet une prédiction qualitative de cette transition, "qualitative" dans le sens où il est difficile de savoir pour quelle période l'énergie transportée par transport cohérent devient négligeable devant celle du transport incohérent.

### 3.3.2.2 Effet de la taille du super-réseau

Étant dans un système avec de longs libres parcours moyens, il est important de s'attarder sur les effets de la taille du super-réseau sur les longueurs de cohérence spatiale. Nous prenons tout d'abord un super-réseau avec une petite période  $d_{SL} = 1$  nm correspondant au régime de transport cohérent. La figure

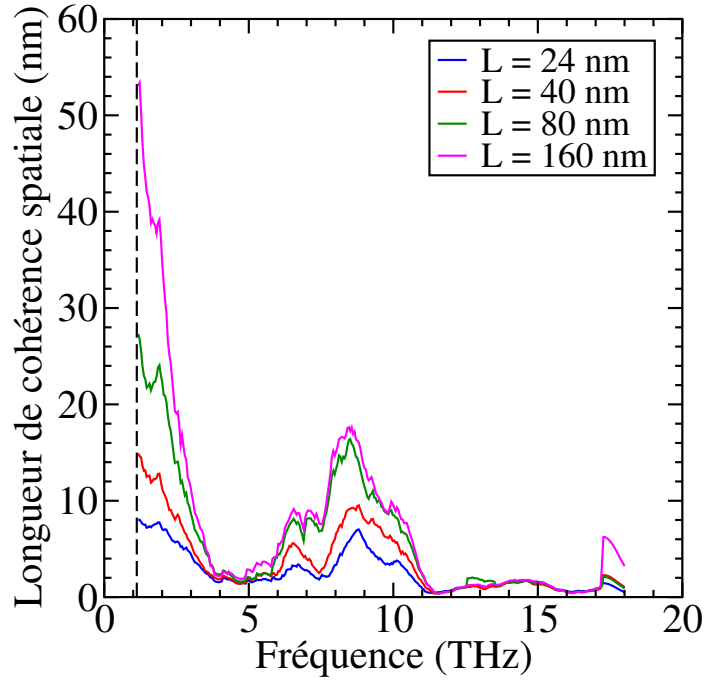
3.14 compare les spectres de longueur de cohérence spatiale pour des tailles de système allant de 20 nm à 160 nm. Il faut des tailles de système bien



**Figure 3.14** – *Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour  $d_{SL} = 1$  nm, dans le régime de transport cohérent pour le super-réseau de silicium.*

plus grandes que dans le cas des super-réseaux d'argon pour atteindre une convergence des longueurs de cohérence. Ceci est en accord avec le fait que le libre parcours moyen est plus grand dans les super-réseaux de silicium. Il est important de rappeler qu'au moment où nous travaillions sur ce projet, nous n'étions pas conscients de l'équivalence entre longueur de cohérence spatiale et libre parcours moyen. Même pour une taille de système de 160 nm, nous sommes loin d'avoir une convergence des phonons acoustiques de fréquence inférieure à 4 THz. Un début de convergence est observé pour le reste du spectre. La plupart des phonons ont un transport balistique dans ce super-réseau. La taille du système étant finie dans la direction perpendiculaire aux interfaces, ceci explique cette non-convergence pour des tailles relativement importantes.

Prenons maintenant un super-réseau avec la plus grande période simulée,  $d_{SL} = 8$  nm. La figure 3.15 montre l'évolution de la longueur de cohérence spatiale pour des tailles de système comprises entre 24 nm et 160 nm. Cette fois-ci, les phonons de fréquence supérieure à 4 THz ont une longueur de cohérence qui converge pour  $L = 80$  nm. Les phonons de basse fréquence montrent à nouveau un comportement croissant avec la taille du système et des valeurs



**Figure 3.15** – *Effet de la taille du système sur le spectre des longueurs de cohérence spatiale pour  $d_{SL} = 8$  nm, dans le régime de transport incohérent pour le super-réseau de silicium.*

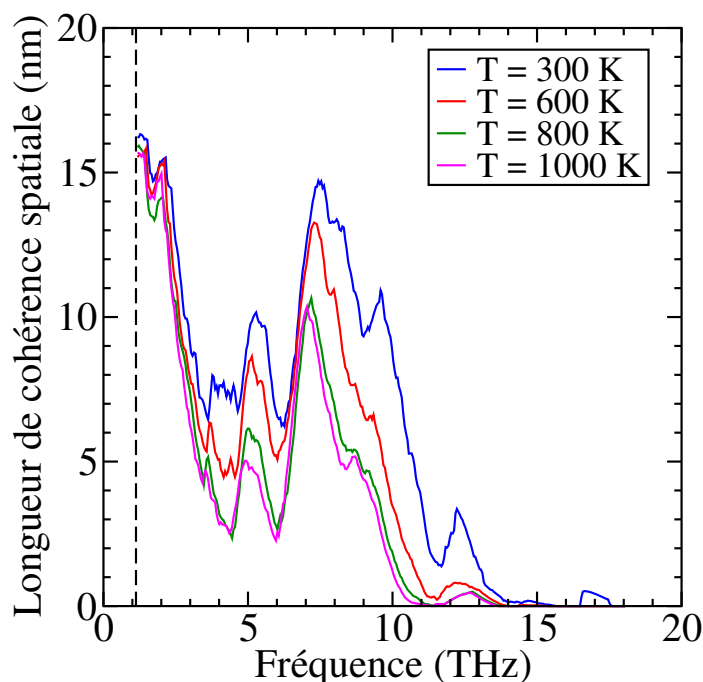
très similaires à celles du super-réseau  $d_{SL} = 1$  nm. Nous en déduisons donc que pour des tailles de système suffisamment grandes, les phonons de basse fréquence auront la même longueur de cohérence qui ne dépendra pas de la période  $d_{SL}$ . Cet aspect sera discuté dans la section traitant du minimum de conductivité thermique.

Nous allons maintenant étudier différents effets qui peuvent affecter les longueurs de cohérence telles que la température du système ou bien la présence de défauts aux interfaces.

### 3.3.2.3 Effet de la température sur la longueur de cohérence

Les longueurs de cohérence sont basées sur une persistance spatiale de la relation de phase entre les différents atomes du réseau cristallin. La température devrait donc jouer un rôle important sur cette relation de phase car une augmentation de température est associée à une anharmonicité plus importante et potentiellement une perte de la cohérence des vibrations.

Pour cela, nous prenons le système pour lequel nous avons les meilleures propriétés de cohérence, à savoir le super-réseau de silicium avec  $d_{SL} = 1$  nm. L'évolution du spectre des longueurs de cohérence en fonction de la température est représentée sur la figure 3.16. Nous observons deux dépendances différentes entre les phonons de fréquence inférieure à 4 THz et les autres. Pour



**Figure 3.16** – *Effet de la température sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec  $d_{SL} = 1$  nm.*

les phonons de basse fréquence, les longueurs de cohérence sont peu affectées par l'augmentation de température, même à 1000 K. Ceci est tout de même étonnant car le libre parcours moyen pour ce type de phonons a une dépendance en  $T^{-1}$  avec la température. La taille de système relativement petite permet d'avancer une explication de cette faible dépendance à la température. Nous avons, en effet, des longueurs de cohérence plus faibles dans ce petit système que dans un système où les longueurs de cohérence ont atteint leur valeur de convergence. Il paraît donc possible que ces valeurs de longueur de cohérence non convergées aient une dépendance plus faible à la température.

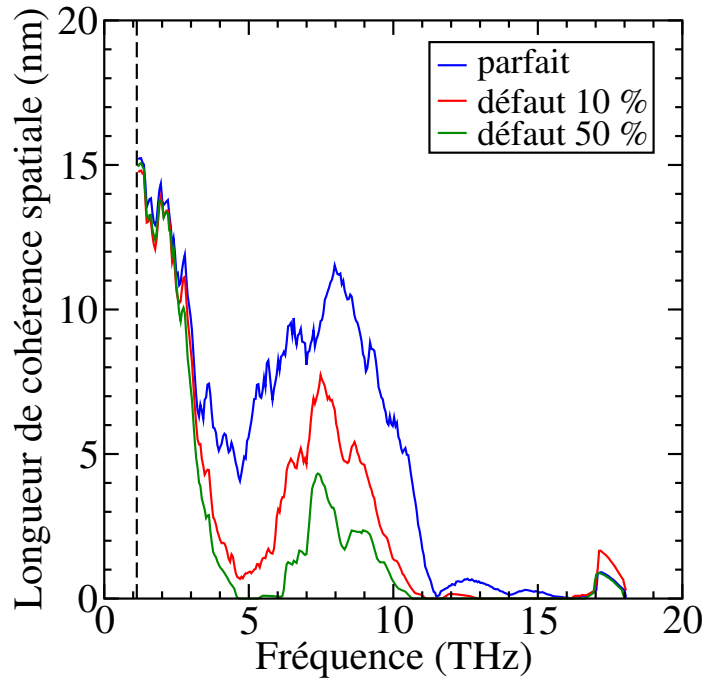
Pour les fréquences supérieures à 4 THz, les longueurs de cohérence spatiale sont beaucoup plus impactées par une augmentation de température avec une diminution allant jusqu'à 70% entre 300 K et 1000 K. Ainsi, l'anharmonicité affecte grandement cette gamme de fréquence et les propriétés de cohérence associées.

### 3.3.2.4 Effet de la présence de défauts sur la longueur de cohérence

Lorsque les interfaces du super-réseau ne sont pas parfaites mais présentent une rugosité ou des défauts, la conductivité thermique n'a plus de minimum en fonction de la période du super-réseau. Sa dépendance est parfaitement linéaire avec la période  $d_{SL}$  suggérant que la plupart des modes transportant l'énergie

diffusent aux interfaces et donc que leur libre parcours moyen est limité dans la période du super-réseau, tant que le libre parcours moyen intrinsèque des matériaux A et B est supérieur à  $d_{SL}$ .

Nous allons étudier si les défauts interfaciaux affectent les longueurs de cohérence dans les super-réseaux de silicium. Nous prenons à nouveau une période petite  $d_{SL} = 2$  nm. Nous introduisons une rugosité aux interfaces en mélangeant les matériaux A et B sur les monocouches atomiques adjacentes à chaque interface. Ainsi, dans la couche adjacente à l'interface du matériau A, nous introduisons 10% puis 50% d'atomes du matériau B et réciproquement. L'effet de cette rugosité est présenté sur la figure 3.17 pour une interface parfaite, 10% puis 50% de défauts interfaciaux. Pour les fréquences inférieures à

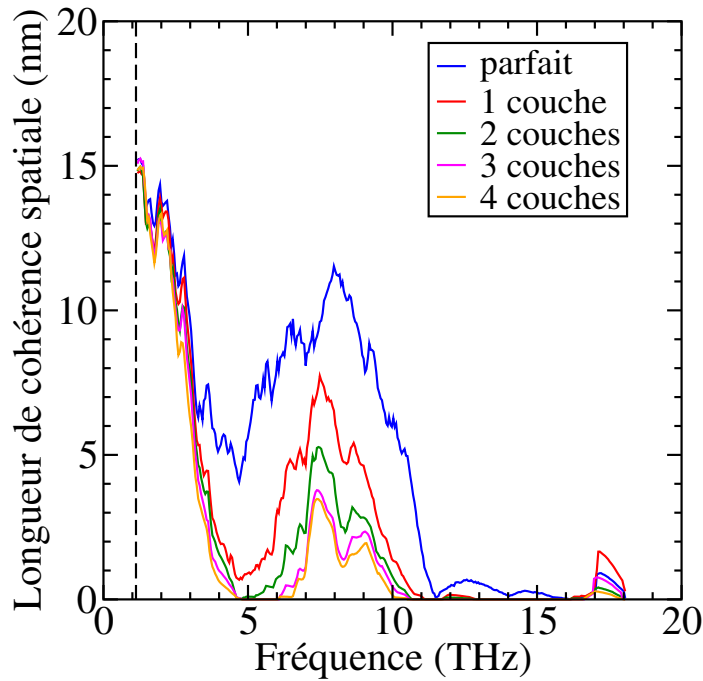


**Figure 3.17** – Effet du pourcentage de défauts sur la couche atomique adjacente à l'interface sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec  $d_{SL} = 2$  nm.

3 THz, les phonons sont très peu affectés par cette rugosité interfaciale. Par contre, les phonons de fréquence supérieure à 4 THz sont bien plus affectés que dans le cas de la température. Pour 10% de défauts, les phonons de fréquence supérieure à 10 THz deviennent incohérents, avec des longueurs de cohérence proches de zéro. Pour 50% de défauts, très peu de phonons possèdent une longueur de cohérence supérieure à la période du super-réseau. Il est important de noter que cette perte brutale de cohérence est réalisée avec seulement 1% de défaut sur l'ensemble des atomes composant le système. Ceci montre à quel point il est difficile de réaliser expérimentalement des super-réseaux montrant



ces phénomènes de cohérence avec le minimum de conductivité thermique. Nous allons maintenant regarder comment sont affectées les longueurs de cohérence lorsque le mélange des atomes se fait sur plusieurs couches atomiques. 10% de défauts en moyenne sont présents sur chacune des couches sur lesquelles s'étendent la présence des défauts. La figure 3.18 montre le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau parfait avec  $d_{SL} = 2$  nm et d'une à quatre couches de défauts. Lorsque les défauts sont mis sur les quatre couches atomiques adjacentes aux interfaces, l'ensemble des couches atomiques du super-réseau est affecté. Comme attendu, plus les défauts s'étendent sur



**Figure 3.18** – Effet du nombre de couches atomiques défectueuses (adjacentes à l'interface) sur le spectre des longueurs de cohérence pour le super-réseau de silicium avec  $d_{SL} = 2$  nm et 10 % de défauts par couche.

une distance importante, plus les longueurs de cohérence diminuent lorsque les fréquences sont supérieures. En conclusion, invoquer un transport balistique dans des matériaux où apparaissent des défauts est valide pour les phonons de faible fréquence.

### 3.3.3 Transport de phonons dans les super-réseaux de nanofils de carbure de silicium

Ce projet a été réalisé en collaboration avec Dr Shiyun Xiong, ancien doctorant de notre groupe. L'objectif de ce travail était d'évaluer le potentiel des super-réseaux de nanofils de carbure de silicium comme matériau pour les

modules thermoélectriques. Le carbure de silicium massif dopé possède des propriétés électroniques intéressantes pour la thermoélectricité à des températures de l'ordre de 1000 K [99]. Le carbure de silicium possède malheureusement une conductivité thermique intrinsèque trop élevée, même à haute température, pour avoir une figure de mérite élevée.

Nous avons vu que les super-réseaux possèdent, quant à eux, une conductivité thermique avec un ordre de grandeur inférieur à celui des matériaux massifs les composant. L'idée de ce travail est d'utiliser des domaines dits "antiphases" où les atomes du matériau B ont une configuration symétrique à celle du matériau A. Il est donc possible de créer une période dans le système sans changer de matériaux. Ce type de structure a déjà été observé expérimentalement [149, 148, 182, 202].

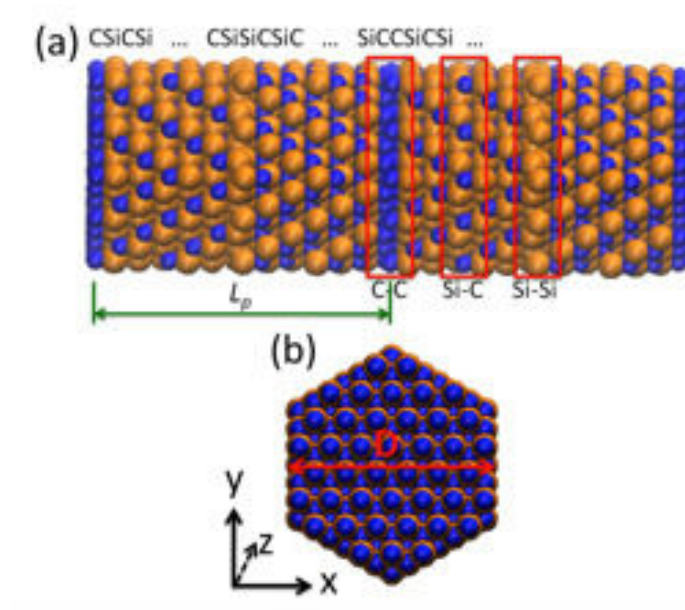
Les nanofils possèdent une structure quasi unidimensionnelle où les dimensions transverses sont très faibles devant la longueur du nanofil. Ce type de structure permet de réduire les propriétés thermiques des matériaux intrinsèques. La principale raison de cette diminution vient des diffusions très nombreuses aux interfaces, ce qui empêche les phonons de se déplacer librement dans le matériau [53, 134, 195].

La combinaison des nanofils et des super-réseaux semble être une voie prometteuse pour réduire de façon importante la conductivité thermique du carbure de silicium. Je me suis intéressé dans ce travail aux propriétés de cohérence des phonons dans ces structures. Les autres résultats présentés dans cette section sont ceux de Dr. Xiong.

### 3.3.3.1 Propriétés vibrationnelles des nanofils de super-réseau de carbure de silicium

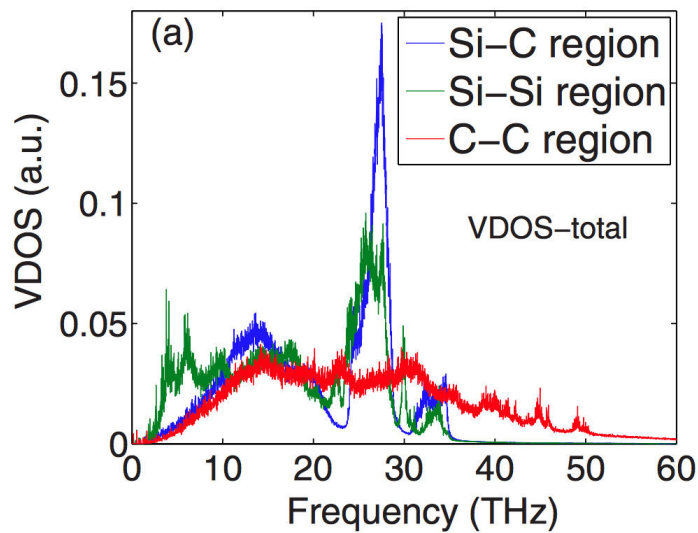
Il existe différentes structures cristallographiques qui dépendent de la configuration atomique le long de la direction  $\langle 111 \rangle$ . Nous avons choisi pour cette étude la structure 3C. Des plans atomiques alternés d'atomes de silicium et de carbone sont ajoutés les uns aux autres, créant une périodicité SiCSiC ou CSiCSi. En changeant l'ordre de ces couches, il est possible de créer des domaines antiphases, comme cela est représenté sur la figure 3.19. Chaque interface du super-réseau est identifiée par la répétition de la même couche atomique. La longueur de la période est notée  $L_p$  et le rayon du nanofil  $D$ .  $D$  est fixé à 3 nm et est de forme hexagonale. Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans chaque direction de l'espace, et du vide est mis dans les directions transverses afin d'avoir des surfaces libres. Le potentiel utilisé est celui de Tersoff et est présenté dans la section A.6. Les paramètres employés dans cette étude ont été déterminés par Tersoff [218, 219]. Le pas de temps est de 0,15 fs. Chaque structure est relaxée durant 1,5 ns dans l'ensemble NPT, puis 1 ns dans l'ensemble NVT et finalement dans l'ensemble microcanonique pour 1 ns. La température du système est de 300 K.

La densité d'états des phonons obtenue pour  $L_p = 18,1$  nm est tracée sur



**Figure 3.19** – Représentation schématique d'un nanofil de carbure de silicium avec les atomes de carbone en bleu et les atomes de silicium en orange ; (a) vue de profil du nanofil avec une alternance de couche d'atomes de silicium et de carbone ; (b) vue de face du nanofil,  $D$  étant le diamètre du nanofil.

la figure 3.20. Elle est tracée pour plusieurs endroits du super-réseau, aux

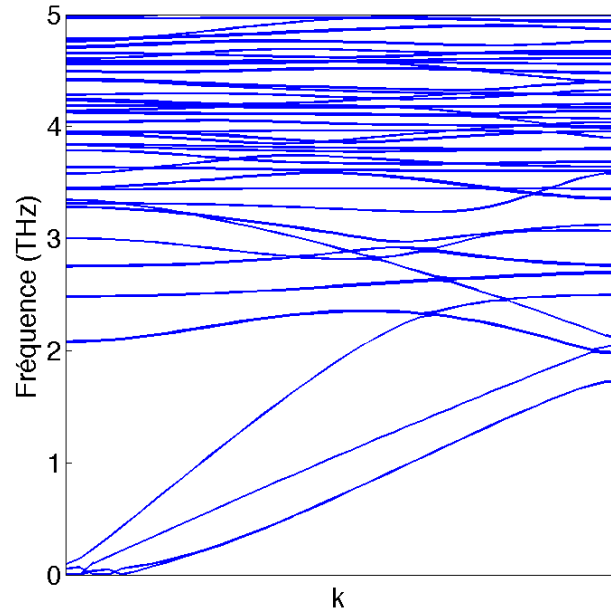


**Figure 3.20** – Densité d'états des phonons du nanofil de carbure de silicium avec  $L_p = 18,1 \text{ nm}$ .

interfaces Si-Si et C-C et dans le carbure de silicium avec les liaisons Si-C.

Comme attendu, la densité pour les liaisons C-C a une fréquence de coupure plus importante que pour les autres liaisons, allant jusqu'à 50 THz. C'est cet aspect de la densité d'états qu'il faut retenir pour la suite de l'étude.

Les relations de dispersion obtenues par Dynamique du Réseau pour  $L_p = 1,51$  nm sont représentées sur la figure 3.21. Elles sont tracées seulement jusqu'à



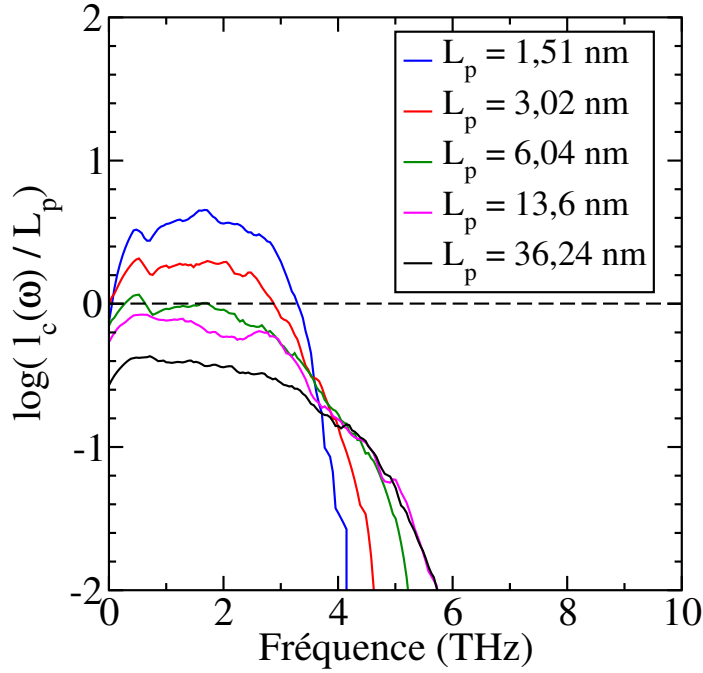
**Figure 3.21** – Zoom des relations de dispersion des phonons dans le nanofil de carbure de silicium avec  $L_p = 1,51$  nm jusqu'à 5 THz.

5 THz car le nombre de branches dans les relations de dispersion est égal au nombre de degrés de liberté dans la maille primitive. Or, dans un nanofil, il n'y a pas de périodicité selon les directions transverses, tous les atomes de chaque monocouche atomique font partie de la maille primitive, ce qui fait des centaines de branches de dispersion. L'aspect important de ces relations de dispersion vient du fait que seules les branches jusqu'à 4 THz ont des vitesses de groupe notables, les autres variant très peu avec le vecteur d'onde. Ceci est l'un des effets qui mène à la faible conductivité des nanofils, les diffusions aux interfaces étant l'autre principal mécanisme. Nous voyons de plus des ouvertures en bord de la première zone de Brillouin et en centre de zone, caractéristiques de la périodicité du super-réseau.

Nous avons maintenant toutes les données nécessaires pour décrire les propriétés vibrationnelles des nanofils. Nous pouvons étudier le transport des phonons dans ce type de matériau.

### 3.3.3.2 Longueur de cohérence spatiale et minimum de conductivité thermique

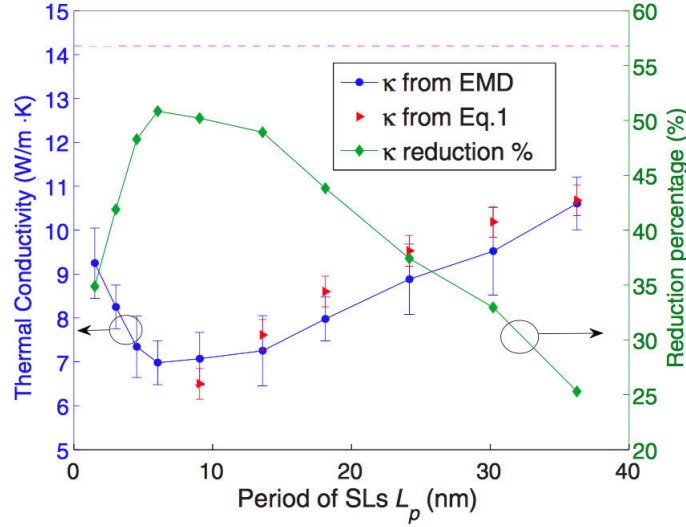
Nous calculons les longueurs de cohérence spatiale dans ces nanofils pour différentes valeurs de période  $L_p$  par la même méthode que celle de la section précédente. La figure 3.22 compare la fraction entre les longueurs de cohérence spatiale et la période  $L_p$ . La première remarque sur ces spectres concerne leur



**Figure 3.22** – Spectre des longueurs de cohérence spatiale des super-réseaux d'un nanofil de carbure de silicium pour différentes périodes  $L_p$ .

fréquence de coupure comprise entre 4 THz et 6 THz. Elle est très faible devant la fréquence de coupure de la densité d'états qui est à plus de 50 THz. Les phonons de fréquence supérieure à 6 THz n'ont plus d'extension spatiale, il s'agit de modes localisés dans le système. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il existe une équivalence entre les libres parcours moyens et les longueurs de cohérence spatiale. Les vitesses de groupe étant extrêmement faibles pour des fréquences supérieures à 4 THz, les libres parcours moyens et par conséquent, les longueurs de cohérence spatiale sont quasi nuls. Comme dans le cas des super-réseaux d'argon et de silicium, une transition entre le régime cohérent et incohérent est attendue pour une période de 6,04 nm.

Les conductivités thermiques sont calculées par la méthode de Green-Kubo et tracées sur la figure 3.23 afin de corroborer notre prédiction de transition. Un minimum de conductivité thermique apparaît pour une période entre 5 nm et 7 nm ce qui confirme les calculs de longueur de cohérence spatiale. Les valeurs de conductivité thermique obtenues ont un ordre de grandeur inférieur à celui du



**Figure 3.23** – Conductivité thermique des nanofils de super-réseau de carbure de silicium en fonction de la période  $L_p$ .

carbure de silicium massif, ce qui en fait un bon candidat pour les matériaux thermoélectriques.

En conclusion, les calculs de longueurs de cohérence semblent être un indicateur efficace pour prédire la transition entre le régime de transport cohérent et incohérent. Nous allons tenter d'expliquer quantitativement, dans la section suivante, l'origine du minimum de conductivité thermique dans les super-réseaux.

### 3.4 Minimum de conductivité thermique dans les super-réseaux

Lorsque les super-réseaux ont des interfaces suffisamment lisses, un minimum de conductivité thermique apparaît pour une certaine valeur de la période du super-réseau. Comme nous l'avons montré dans la section précédente, ce minimum résulte d'une compétition entre les modes cohérents et incohérents. De plus, malgré le critère proposé dans la section précédente, une caractéristique reste inexpliquée dans ce minimum. En effet, ce minimum apparaît quels que soient les matériaux utilisés pour des périodes comprises entre 4 nm et 8 nm. Le Tableau 3.1 fait un résumé de la littérature en indiquant la période à laquelle apparaît le minimum, les matériaux du super-réseau qui le composent et la méthode utilisée. Nous nous apercevons que, malgré la variété des matériaux utilisés et des techniques employées, le minimum de conductivité thermique apparaît pour des périodes comprises entre 2 nm et 8 nm. Devant les valeurs différentes de libre parcours moyen et donc de longueur de cohérence spatiale dans ces matériaux, il est légitime de se demander quels sont les mécanismes

Matériau du super-réseau	Période du minimum	Méthode
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> [231]	6 nm	exp. - $3\omega$
GaAs/AlAs [52]	2 nm	num. - DMNE
Si/Ge orienté (111) [41]	7 nm	exp. - $3\omega$
GaAs/AlAs [97]	2,2 nm	num. - DMNE
Super-réseau à base d'argon [47]	entre 3 et 6 nm	num. - DMNE
ZrN/ScN [191]	5 nm	exp. - TRDT
Si/Ge [125]	6 nm	num. - DMNE
GaAs/AlAs [214]	2,3 nm	num. - DMNE
Si/Ge [134]	8 nm	num. - DMNE
Si/Ge [72]	entre 2 nm et 4,5 nm	num. - TFD/ATR
SrTiO <sub>3</sub> /CaTiO <sub>3</sub> [190]	2,5 nm	exp. - TRDT
Graphène/BN [256]	6 nm	num. - DMNE
Si/Si lourd [127]	4 nm	num. - DME
Nanofil SiC antiphase [249]	6 nm	num. - DME et DMNE
Graphène C <sup>12</sup> /C <sup>13</sup> [169]	6,6 nm	num. - DMNE

**Table 3.1** – Matériaux composant les super-réseaux, la période à laquelle apparaît le minimum de conductivité thermique et la méthode utilisée.  $3\omega$  méthode  $3\omega$  ; DMNE : Dynamique Moléculaire Non Équilibre ; TRDT : ThermoRéflectance dans le Domaine Temporel ; TFD : Théorie de la Fonctionnelle Densité ; ATR : équation de Boltzmann sous l'Approximation du Temps de Relaxation ; DME : Dynamique Moléculaire à l'Équilibre avec la méthode de Green-Kubo.

qui contrôlent cette transition entre régime cohérent et incohérent. Nous analyserons dans un premier temps les temps de relaxation des phonons dans des super-réseaux unidimensionnels afin de voir l'effet de la taille de période sur les différents modes du système. Puis, nous nous pencherons sur les super-réseaux tridimensionnels pour lesquels nous comparerons le calcul des temps de relaxation à celui de Green-Kubo.

### 3.4.1 Temps de relaxation dans les super-réseaux unidimensionnels

La conductivité thermique  $\kappa$  des matériaux peut être calculée à partir la capacité calorifique modale  $c_v(\vec{k}, \nu)$ , des vitesses de groupe  $v_g(\vec{k}, \nu)$  associées et des temps de relaxation  $\tau(\vec{k}, \nu)$  selon l'équation :

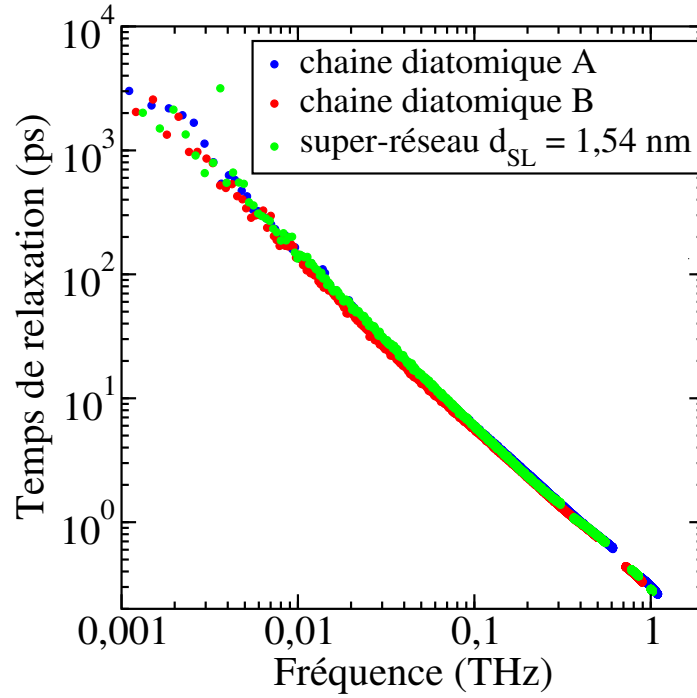
$$\kappa = \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu} c_v(\vec{k}, \nu) v_g^2(\vec{k}, \nu) \tau(\vec{k}, \nu). \quad (3.6)$$

Nous savons que les vitesses de groupe seront affectées par le repliement de la première zone de Brillouin lorsque la période du super-réseau augmente. La capacité calorifique n'a pas d'influence dans nos simulations de Dynamique Moléculaire classique car tous les modes sont excités avec la même probabilité et

donc  $c_v = k_B/V$ , où  $V$  est le volume. Il reste donc la dépendance des temps de relaxation à la période du super-réseau qui permettrait d'expliquer l'évolution des conductivités thermiques dans les super-réseaux.

Nous commençons cette étude des temps de relaxation dans les super-réseaux en nous plaçant dans le cas simplifié de matériaux unidimensionnels. Nous reprenons les mêmes systèmes que dans la Section 2.4.1. Chaque matériau A et B est une chaîne diatomique dont les masses de chaque atome sont différentes. La même procédure est également suivie pour extraire les temps de relaxation des simulations de Dynamique Moléculaire.

La figure 3.24 compare les temps de relaxation dans la chaîne diatomique infinie A, dans la chaîne diatomique infinie B et dans le super-réseau constitué des deux chaînes diatomiques A et B avec  $d_{SL} = 1,54$  nm. L'échelle logarithmique ne

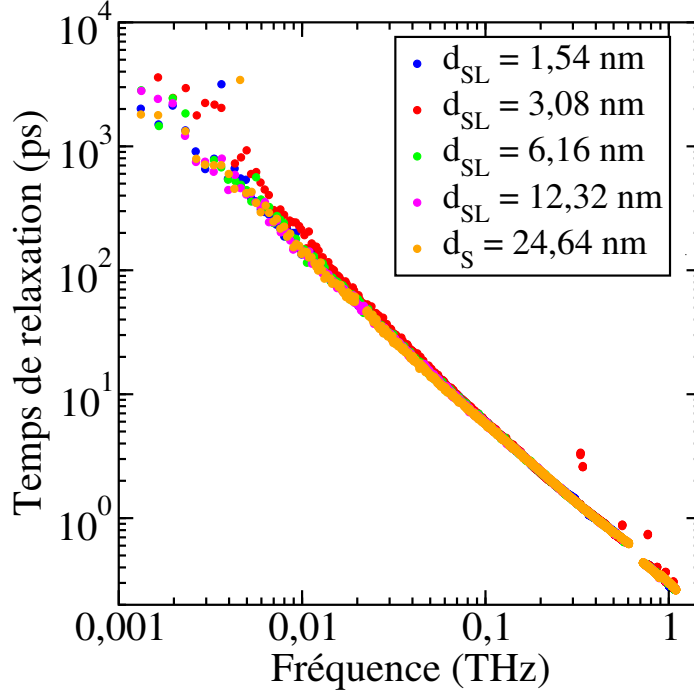


**Figure 3.24** – Comparaison des temps de relaxation des phonons dans les chaînes diatomiques infinie A et B et dans le super-réseau  $d_{SL} = 1,54$  nm.

permet pas de distinguer de différence pour les temps de relaxation entre les chaînes diatomiques massives A et B. Ils sont très faiblement supérieurs dans la chaîne diatomique A, composée d'atomes plus légers. La seule différence notable concerne les fréquences propres plus importantes pour la chaîne A. Les temps de relaxation calculés dans le super-réseau sont très proches de ceux des chaînes A et B. Seule la présence d'ouverture de gap diffère de la configuration A et B. Ceci peut venir du fait que le potentiel utilisé est le même quel que soit l'atome considéré.



Regardons maintenant comment ces temps de relaxation évoluent pour différentes périodes  $d_{SL}$  (figure 3.25). Aucune différence notable n'apparaît dans



**Figure 3.25** – Comparaison des temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux pour différentes valeurs de période  $d_{SL}$ .

les temps de relaxation, sauf à très basse fréquence (ce qui est dû à la trop faible résolution fréquentielle de nos simulations). En conclusion, nous ne voyons pas d'effets liés aux diffusions aux interfaces de phonons dans le cas unidimensionnel. Le seul effet qui affectera la conductivité thermique sera donc le repliement de la première zone de Brillouin qui abaissera les vitesses de groupe des modes au centre et en bord de zone. Nous ne nous attendons donc pas à avoir un minimum de conductivité dans ces systèmes unidimensionnels.

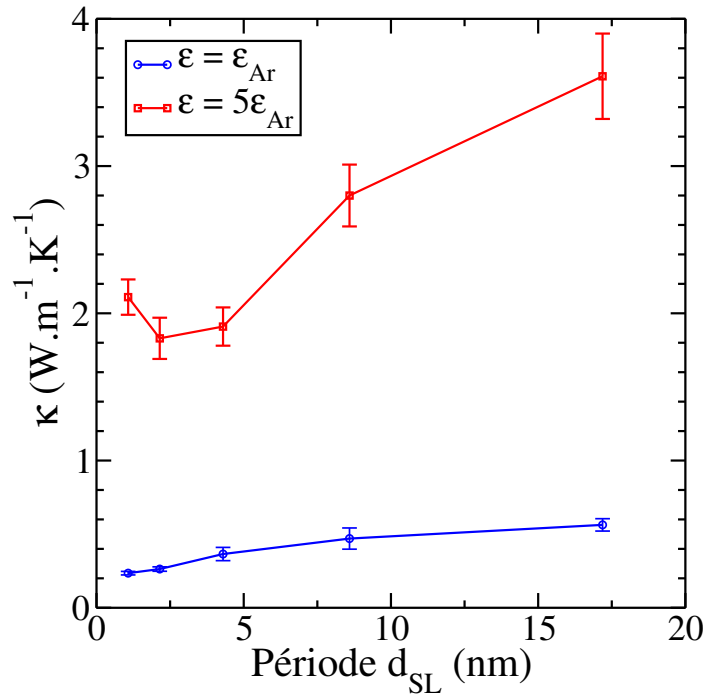
Nous n'avons malheureusement pas pu comparer ces résultats à des calculs de conductivité thermique à l'Équilibre. Nous pensons que la dimensionnalité du système joue un rôle important sur les propriétés de cohérence des phonons thermiques. Un transport ballistique est attendu dans ces chaînes, ce qui expliquerait pourquoi les temps de vie ne sont pas affectés. Nous passons donc à des super-réseaux tridimensionnels pour essayer de mieux comprendre les phénomènes de diffusion dans les super-réseaux.

### 3.4.2 Super-réseaux tridimensionnels

Nous passons donc à des super-réseaux en trois dimensions. Le matériau A est composé d'atomes d'argon et le matériau B d'isotopes d'atomes d'argon

avec une masse deux fois plus grande. Deux cas différents seront étudiés pour le potentiel interatomique. Il s'agit toujours d'un potentiel de Lennard-Jones identique pour chaque atome du système. Dans le Cas 1,  $\epsilon = \epsilon_{Ar}$  et dans le Cas 2,  $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$ . Les dimensions de chaque super-réseau sont : 2,6855 nm x 2,6855 nm et 171,872 nm de long. 32000 atomes composent donc ces systèmes. La température est fixée à 40 K. Une relaxation dans l'ensemble microcanonique est effectuée pendant 4 ns pour atteindre l'état d'équilibre.

Nous commençons notre étude par un calcul des conductivités thermiques dans la direction perpendiculaire aux interfaces dans les Cas 1 et 2 par la méthode de Green-Kubo. Le flux est enregistré toutes les 40 fs pendant 4 ns. La figure 3.26 compare les conductivités obtenues pour des périodes entre 1,07 nm et 17,12 nm. Le Cas 1, où  $\epsilon = \epsilon_{Ar}$ , ne présente pas de minimum de conductivité

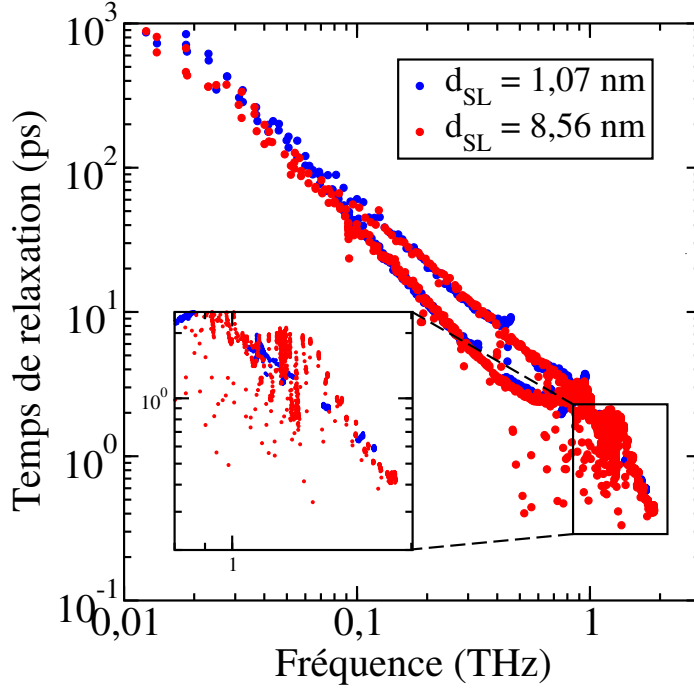


**Figure 3.26** – Conductivité thermique des super-réseaux avec  $\epsilon = \epsilon_{Ar}$  et  $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$  dans la direction perpendiculaire aux interfaces.

thermique en fonction de la période, malgré le fait que les interfaces des super-réseaux sont parfaites. Ceci a déjà été observé numériquement par Chen *et al.* [47]. Un minimum est, par contre, bien présent dans le Cas 2, où  $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$ . La différence de  $\epsilon$  entre le Cas 1 et 2 joue sur le libre parcours moyen des phonons. En effet, plus  $\epsilon$  est grand, plus le potentiel a un puits profond à la position d'équilibre et donc plus le potentiel a un caractère harmonique autour de la position d'équilibre. Ceci explique pourquoi les valeurs de conductivité thermique sont plus élevées dans le Cas 2.

Essayons maintenant de comprendre l'absence de minimum dans le Cas 1 en

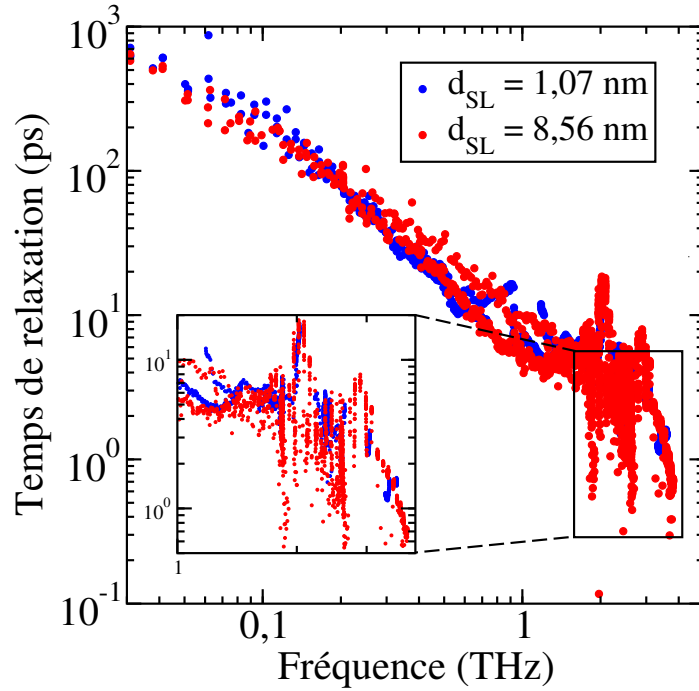
analysant les temps de relaxation de chaque mode du super-réseau. Le nombre de phonons étant de 96000, nous ne pouvons pas tous les analyser. Nous commençons par étudier tous les modes dont le vecteur d'onde est perpendiculaire aux interfaces, c'est-à-dire dans la direction (001). La figure 3.27 compare les temps de relaxation de ces modes pour  $d_{SL} = 1,07$  nm et 8,56 nm dans le cas  $\epsilon = \epsilon_{Ar}$ . Comme dans le cas unidimensionnel, les temps de relaxation ne dépen-



**Figure 3.27** – Temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux avec  $\epsilon = \epsilon_{Ar}$  et  $d_{SL} = 1,07$  nm et 8,56 nm.

dent quasiment pas de la période du système, à part aux alentours de 1 THz. Cependant, ces modes transportent très peu d'énergie et ne peuvent pas être responsables de la tendance croissante de la conductivité thermique. D'après les calculs avec la méthode de Green-Kubo, nous devrions être dans le régime incohérent dominé par les diffusions interfaciales et voir les temps de relaxation augmenter avec la période du super-réseau. Ceci n'est pas le cas ici. En prenant en compte le repliement de la première zone de Brillouin, les calculs des temps de relaxation nous indiqueraient une diminution de la conductivité thermique avec la période, ce qui est en contradiction avec la méthode de Green-Kubo. La figure 3.28 fait la même comparaison des temps de relaxation dans le Cas 2. A nouveau, les spectres sont très similaires. Nous avons fait la même étude pour des phonons ayant une direction de propagation oblique par rapport aux interfaces. Elle montre les mêmes tendances.

Nous ne pouvons donc pas conclure par la méthode des temps de relaxation. Nous suspectons qu'elle ne peut pas prendre en compte les collisions aux in-



**Figure 3.28** – Temps de relaxation des phonons dans les super-réseaux avec  $\epsilon = 5\epsilon_{Ar}$  et  $d_{SL} = 1,07$  nm et  $8,56$  nm.

terfaces correctement dans l'élargissement fréquentiel des pics de chaque mode. Garg *et al.* [72] ont eux, observé une différence dans les temps de relaxation due aux diffusions interfaciales et non aux collisions phonon-phonon. De même, Huberman *et al.* [91] ont réussi à faire coïncider les calculs de temps de relaxation avec des calculs de Green-Kubo dans les super-réseaux. Cependant, en analysant attentivement leurs spectres des temps de relaxation, nous ne voyons pas une augmentation des temps de relaxation quand  $d_{SL}$  devient plus grande.

### 3.5 Conclusion et perspectives

Nous avons utilisé la théorie de la cohérence pour les phonons développée dans le chapitre précédent pour étudier le transport de phonons dans les super-réseaux. Nous avons défini le régime de transport de phonons à l'aide du nombre adimensionné  $l_c/d_{SL}$ , avec  $l_c$  la longueur de cohérence spatiale et  $d_{SL}$  la période du super-réseau. Lorsque  $l_c/d_{SL} > 1$ , le transport est cohérent et les phonons se déplacent de façon balistique dans le super-réseau. Ils sont construits à partir des modes du super-réseau et sont donc soumis au phénomène de repliement de branches. Dans le cas incohérent,  $l_c/d_{SL} < 1$ . L'extension spatiale des paquets d'onde est plus petite que la période. Le transport des modes est donc gouverné par les diffusions aux interfaces.

Dans ces systèmes, un minimum de conductivité thermique apparaît lorsqu'est augmentée la période du super-réseau, correspondant à une transition entre le régime cohérent et incohérent. Nous avons montré que la transition entre le régime cohérent et incohérent coïncide avec  $l_c/d_{SL} = 1$  dans différents types de super-réseaux. De plus, la température et la présence de défauts affectent grandement les longueurs de cohérence des phonons, notamment à haute fréquence.

Nous avons tenté d'expliquer quantitativement la présence du minimum de conductivité thermique en analysant les spectres des temps de relaxation. Il semblerait qu'il soit impossible de capter les diffusions aux interfaces par cette méthode et nous n'avons pas été en mesure de regarder en détail comment évolue la cohérence partielle en fonction de la taille de la période. Il faudrait employer une autre méthode pour avoir accès à ces informations, comme par exemple la Théorie de la Fonctionnelle Densité associée à la résolution de l'équation de Boltzmann. De plus, la dimensionnalité du système doit jouer un rôle important sur les propriétés de cohérence des phonons thermiques.

## Part II

# Étude du couplage rayonnement-conduction à l'échelle nanométrique



# Introduction générale à la plasmonique

La plasmonique est un domaine de recherche qui a vu le jour au début du XX<sup>ème</sup> siècle lorsque Wood a observé une absorption inattendue par des réseaux de diffraction métalliques [248]. Dans la même période, Maxwell Garnett [157] s'est intéressé aux propriétés optiques de verres dopés avec des inclusions métalliques et a développé une théorie qui porte aujourd'hui son nom. Mie [164] a, quant à lui, développé une théorie analytique pour calculer les sections efficaces de diffusion, absorption et extinction d'une particule soumise à un rayonnement électromagnétique. Ce n'est que cinquante ans plus tard que le mot *plasmon* est introduit par Pines [181] et que ses propriétés sont formalisées. Un plasmon naît du couplage d'ondes électromagnétiques avec les électrons de conduction d'un métal dans des matériaux massifs. Ces ondes créent des mouvements collectifs des électrons libres, ce qui provoque une forte absorption de l'énergie incidente. Il existe des résonances de plasmon à l'interface entre un matériau métallique et diélectrique qui créent une exaltation local du champ électrique. Ces résonances ont fait naître de nombreuses applications dans le domaine de la plasmonique, notamment depuis les années 1990.

Nous présenterons en premier lieu les plasmons et leurs principales propriétés dans les métaux massifs généralement nobles. Nous décrirons dans un second temps les plasmons à l'interface entre un métal et un diélectrique. Nous nous intéresserons ensuite à deux types de systèmes : les nanoparticules métalliques et le graphène. Nous présenterons par la suite les différents objectifs du projet que nous avons menés. Nous concluons ce chapitre d'introduction par les principales applications technologiques basées sur la plasmonique.

## Propriétés optiques des métaux

Nous savons que les métaux possèdent un coefficient de réflexion élevé pour les ondes électromagnétiques sur certaines gammes de longueur d'onde du visible. Nous nous servons par exemple de fines couches métalliques pour la fabrication de miroirs. Dans le cas d'un métal parfait, les ondes électromagnétiques ne peuvent pas être transmises dans le matériau et sont parfaitement réfléchies.



Elles commencent à pouvoir se propager dans le milieu si leur longueur d'onde se situe dans le visible ou l'ultraviolet. Nous avons besoin de faire appel à la permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$  pour expliquer les propriétés optiques des métaux. Avant de les présenter en détail, commençons par rappeler les lois de l'électromagnétisme sur lesquelles tout le reste de ce chapitre reposera.

### Rappel des équations de Maxwell

Les interactions entre les ondes électromagnétiques et les électrons de conduction des métaux peuvent être formalisées dans le cadre classique des équations de Maxwell. Cette approche reste valable tant que les dimensions du système sont plus grandes que la longueur d'onde de Fermi des électrons qui, dans le cas des métaux tels que l'or, est de plusieurs nanomètres.

Les équations de Maxwell dans la matière s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho_{\text{ext}} \\ \nabla \cdot \vec{H} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}_{\text{ext}}.\end{aligned}\tag{3.7}$$

Ces équations relient le champ d'induction électrique  $\vec{D}$ , le champ électrique  $\vec{E}$ , le champ d'induction magnétique  $\vec{B}$  et le champ magnétique  $\vec{H}$  à la distribution de charges externes  $\rho_{\text{ext}}$  et la densité de courant externe  $\vec{j}_{\text{ext}}$ . Tous ces champs sont donc couplés. Le champ d'induction électrique peut être exprimé comme :

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t),\tag{3.8}$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide et  $\vec{P}$  le moment dipolaire volumique dans le matériau.  $\vec{P}$  est relié à la distribution interne de charges par :

$$\nabla \cdot \vec{P} = \rho_{\text{int}}\tag{3.9}$$

et à la densité de courant interne  $\vec{j}_{\text{int}}$  par :

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \vec{j}_{\text{int}}.\tag{3.10}$$

Nous nous intéresserons à des matériaux non magnétiques. L'induction magnétique s'écrit comme :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H},\tag{3.11}$$

avec  $\mu_0$  la perméabilité magnétique du vide.

Les métaux sont des matériaux dispersifs sur de grandes gammes fréquentielles, c'est-à-dire que leurs propriétés optiques dépendent de la fréquence. Nous négligerons les effets non locaux dans l'espace. Dans le cadre de la réponse linéaire

(section 1.3.2.2.1), la polarisation du matériau est la réponse du système à une excitation électromagnétique et s'exprime donc de la façon suivante :

$$P_{\alpha}(t) = \epsilon_0 \sum_{\beta} \int_{-\infty}^t \chi_{\alpha\beta}(t-t') E_{\beta}(t') dt', \quad (3.12)$$

avec  $\chi_{\alpha\beta}(t)$  la transformée de Fourier du tenseur de susceptibilité diélectrique  $\chi_{\alpha\beta}(\omega)$  et  $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ . En prenant la transformée de Fourier temporelle de l'équation 3.8, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{D}(\omega) &= \epsilon_0 \vec{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) \\ &= \epsilon_0 (1 + \chi(\omega)) \vec{E}(\omega) \\ &= \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}(\omega), \end{aligned} \quad (3.13)$$

où  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$  est la permittivité diélectrique du matériau. Les quantités  $\chi(\omega)$  et  $\epsilon(\omega)$  régissent la réponse optique du système à une excitation électrique de fréquence  $\omega$ . Elles sont donc extrêmement importantes pour comprendre le comportement des métaux illuminés par un champ incident. Comme cela est expliqué dans la section 1.3.2.2.2, leur partie imaginaire est reliée aux phénomènes de dissipation et donc d'absorption d'une partie de l'énergie électromagnétique dans le matériau.

Maintenant que nous avons rappelé les équations fondamentales de l'électromagnétisme, nous allons introduire les modèles de permittivité diélectrique pour les métaux afin de comprendre comment ils réagissent à une excitation électromagnétique.

## Permittivité diélectrique des métaux

### Modèle de Drude

Le premier modèle permettant de modéliser la permittivité diélectrique des métaux est le modèle de Drude. Les électrons de conduction du métal, de charge électrique  $-e$ , sont considérés ponctuels et soumis aux lois de la mécanique classique. Ils n'interagissent pas entre eux. Cependant, la masse des électrons  $m$  ne correspond pas à la masse physique mais à une masse effective qui prend en compte la structure de bande du matériau. Les noyaux sont considérés comme immobiles et les électrons libres sont soumis à deux forces :

- les interactions électrons-phonons : un temps de relaxation  $\tau$  est associé à ce processus de diffusion des électrons,
- les interactions avec le champ électromagnétique incident  $\vec{E}(t)$ .

Ainsi, le mouvement de chaque électron est donné par le principe fondamental de la dynamique :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}(t) = -m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt}(t) - e\vec{E}(t) \quad (3.14)$$

avec  $\gamma = 1/\tau$ . Si le champ électrique est monochromatique, avec  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , la position de l'électron s'écrit sous la même forme :  $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$ . Nous en

déduisons donc :

$$\vec{r} = \frac{e}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E}. \quad (3.15)$$

La polarisation du matériau s'écrit en conséquence :

$$\vec{P} = -ne\vec{r} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E}. \quad (3.16)$$

En utilisant l'équation 3.13, nous en déduisons la permittivité diélectrique du métal :

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \left( 1 - \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) \\ &= \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right), \end{aligned} \quad (3.17)$$

avec  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$  la fréquence plasma du matériau. Dans le cas de l'or,  $\omega_p \approx 2155$  THz = 139 nm et  $\gamma = 18,36$  THz [234]. De plus, l'or étant un métal noble contenant une bande  $d$  remplie, l'équation 3.17 doit être modifiée pour prendre en compte la grande polarisabilité de ces couches électroniques. Ainsi, la valeur 1 est remplacée par  $\epsilon_\infty = 9,07$ . La permittivité est donc complexe avec  $\epsilon = \text{Re}(\epsilon) + i\text{Im}(\epsilon)$ . Les parties réelles et imaginaires s'écrivent donc :

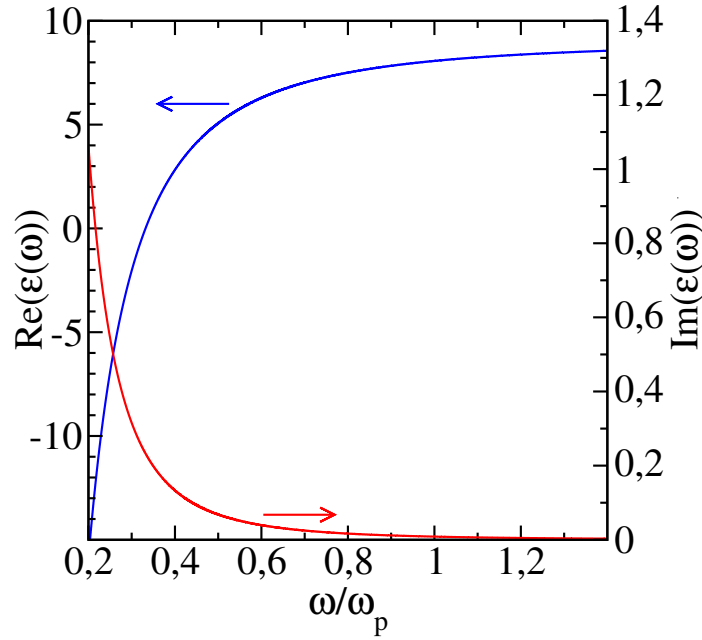
$$\begin{aligned} \text{Re}(\epsilon(\omega)) &= \left( \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \\ \text{Im}(\epsilon(\omega)) &= \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Elles sont reliées par les relations de Kramers-Kronig. La permittivité diélectrique est également reliée à l'indice optique du milieu  $n(\omega)$  par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (3.19)$$

Ainsi, la partie réelle de la permittivité est liée à la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu et à la capacité du système de suivre l'excitation en phase. La partie imaginaire est liée à la dissipation de l'énergie dans le milieu. La figure 1 représente les parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique de l'or avec le modèle de Drude. Lorsque  $\omega \gg \omega_p$  (cas de petites longueurs d'onde), la partie imaginaire de  $\epsilon(\omega)$  tend vers 0. Les hautes fréquences ne sont pas absorbées par le métal. La partie réelle tend vers une valeur constante, souvent notée  $\epsilon_\infty$  dans la littérature.

Lorsque  $\omega \gg \gamma$ , c'est-à-dire que la fréquence de l'onde électromagnétique est très grande devant la fréquence de collisions des électrons, la partie réelle est très grande en valeur absolue devant la partie imaginaire. Il s'agit d'un régime où les électrons perdent peu d'énergie et  $\epsilon(\omega) \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2$ .



**Figure 1** – Parties réelle (courbe bleue) et imaginaire (courbe rouge) de la permittivité diélectrique de l'or avec le modèle de Drude.

Lorsque  $\omega \ll \gamma$  (cas des basses fréquences), la partie imaginaire prend des valeurs non négligeables et devient prépondérante aux très basses fréquences. Dans ce régime, l'énergie électromagnétique est dissipée dans le métal. Imaginons le cas où nous illuminons un métal semi-infini pour  $z > 0$ . L'onde sera atténuée dans le métal. La profondeur de peau  $\delta(\omega)$  est la distance caractéristique sur laquelle l'onde existe dans le métal. Elle est liée à la partie imaginaire de l'indice optique et s'écrit :

$$\delta(\omega) = \sqrt{\frac{2c^2\gamma}{\omega_p^2\omega}}, \quad (3.20)$$

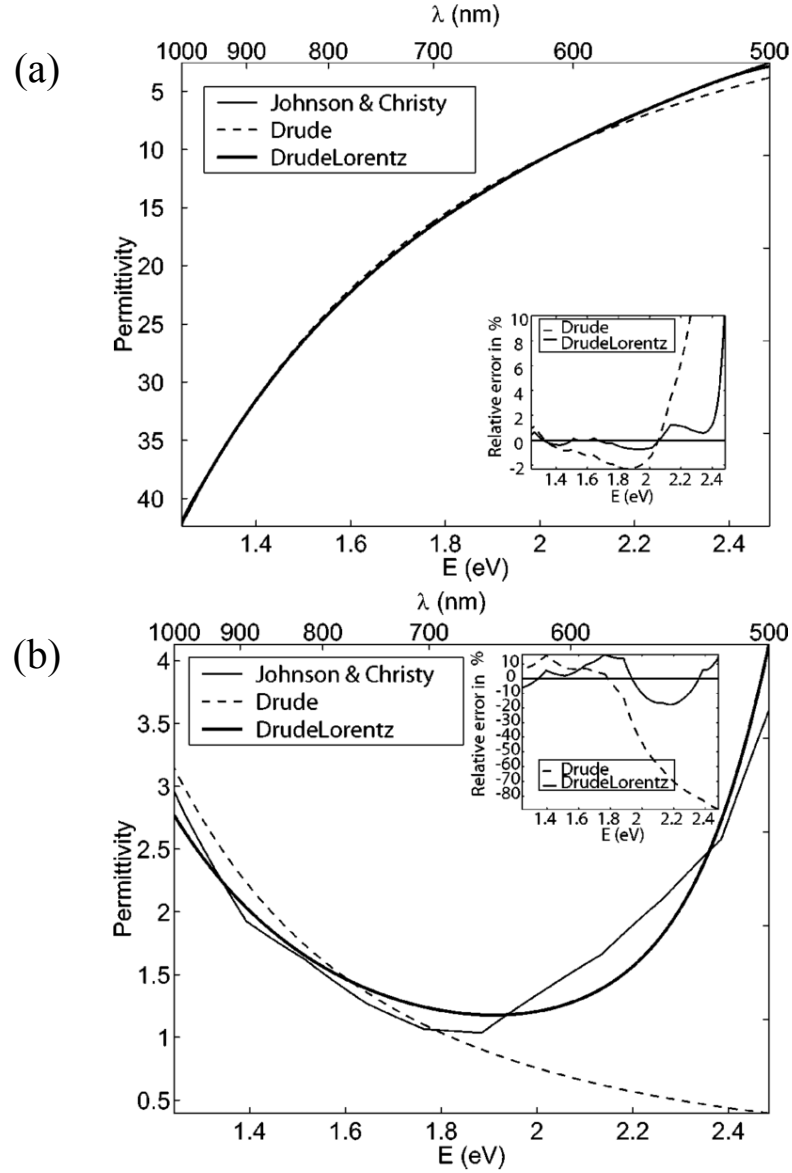
avec  $\epsilon(\omega) \approx \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega}$  dans le régime des basses fréquences.

Finalement, il est important de remarquer que pour  $\omega > 0,4\omega_p$  dans le cas de l'or avec ce modèle de Drude, la partie réelle de la permittivité est positive donc le métal se comporte à haute fréquence comme un diélectrique. Ceci explique qu'un métal est considéré comme transparent dans l'ultraviolet.

Le modèle de Drude est une bonne approximation pour les basses fréquences mais ne permet pas d'avoir toute la physique nécessaire pour modéliser correctement les métaux. À plus haute fréquence, à partir du domaine du visible, il faut également prendre en compte les transitions électroniques interbandes pour avoir une vision complète de la réponse optique d'un métal.

### Transitions interbandes dans les métaux

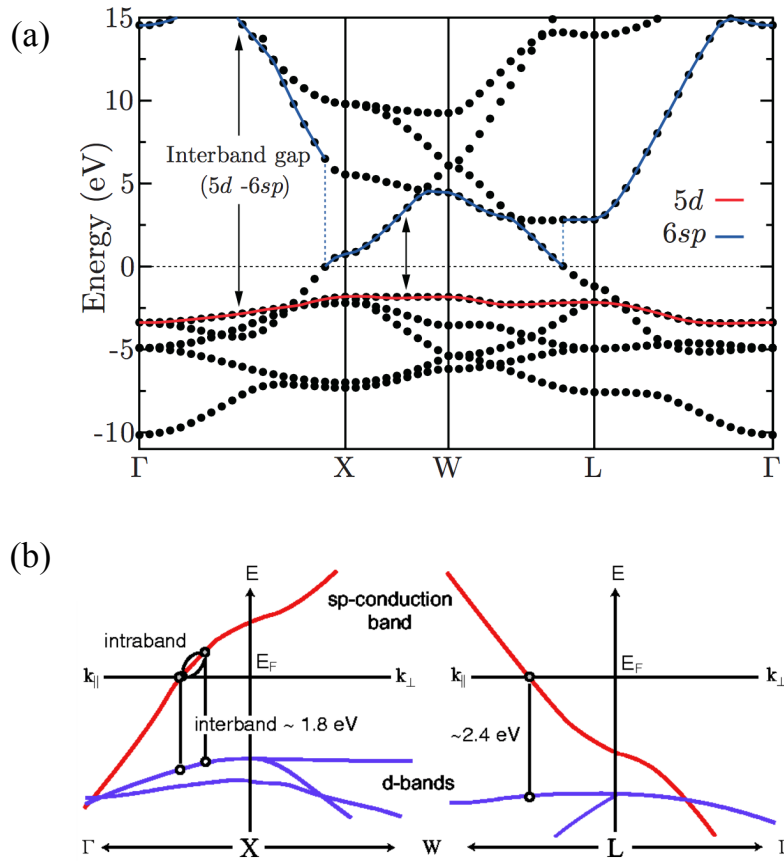
Vial *et al.* [234] ont comparé les permittivités diélectriques obtenues à partir du modèle de Drude présenté précédemment avec les valeurs expérimentales [101]. La figure 2 montre cette comparaison entre 500 nm et 1000 nm. La partie réelle



**Figure 2** – (a) Partie réelle de la permittivité diélectrique obtenue expérimentalement avec le modèle de Drude et avec le modèle de Drude-Lorentz. (b) Partie imaginaire de la permittivité diélectrique obtenue expérimentalement avec le modèle de Drude et avec le modèle de Drude-Lorentz.

de la permittivité est bien décrite par le modèle de Drude de 600 nm à 1000

nm. Un écart est cependant observé pour des énergies supérieures à 2,1 eV. La partie imaginaire obtenue par le modèle de Drude est valable de 700 nm à 1000 nm. Le reste du spectre est loin des résultats expérimentaux. Ceci signifie que l'absorption est fortement sous-estimée par le modèle de Drude. La figure 3.a. montre la structure de bandes électroniques d'un cristal massif d'or obtenue par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [189]. La courbe rouge représente la



**Figure 3** – (a) Structure de bandes électroniques obtenue par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [189]. La courbe rouge représente la bande 5d et la courbe bleue les états non occupés de la bande 6sp. L'énergie de Fermi est l'origine de l'axe des ordonnées. (b) Schéma représentant les transitions interbandes dans l'or [17].

bande 5d et la courbe bleue les états non-occupés de la bande 6sp. L'énergie de Fermi est la référence de l'axe des ordonnées. Ce sont les bandes 5d et 6sp qui interviennent dans les transitions interbandes dans l'or. La figure 3.b. schématise deux des transitions interbandes dans ce système. Ces transitions favorisent l'absorption des ondes électromagnétiques pour des énergies de 1,8 eV (= 688 nm) et 2,4 eV (= 516 nm). Ceci explique pourquoi le modèle de Drude n'est plus suffisant pour des énergies supérieures à 1,8 eV = 688 nm. Prendre en compte ces transitions interbandes dans la permittivité diélectrique

se révèle délicat, notamment dans l'or [62]. Elles sont souvent traitées dans l'approximation de l'électron élastiquement lié. Il s'agit du même cadre que le modèle de Drude, mais les électrons ne sont plus libres. Ils sont soumis à une force harmonique  $-m\omega_0^2\vec{r}$ , avec  $\omega_0$  correspondant à la fréquence de transition considérée. Il s'agit du modèle de Lorentz car la permittivité diélectrique est une fonction lorentzienne :

$$\epsilon^L(\omega) = \frac{C\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega\Gamma}, \quad (3.21)$$

avec  $C$  une constante. Il s'agit donc d'un phénomène de résonance de fréquence  $\omega_0$  qui modélise l'absorption de l'onde électromagnétique lors d'une transition interbande. Chaque transition a sa propre fonction lorentzienne et la permittivité totale sera donc la somme du modèle de Drude et de toutes les lorentziennes. Il faut tout de même garder en mémoire que ces modèles sont construits pour des cristaux supposés infinis. La réduction de la taille du système peut influencer les permittivités diélectriques. En effet, les électrons libres peuvent subir des collisions supplémentaires avec les interfaces des nanostructures ce qui va augmenter le coefficient  $\gamma_p$ . Il existe différentes façons de prendre en compte ce confinement des électrons [197]. Ces corrections commencent à être importantes lorsque la taille de la nanoparticule est inférieure à la dizaine de nanomètres.

## Introduction aux plasmons

Nous allons maintenant définir ce que sont les plasmons et leurs propriétés dans différentes structures. Nous commençons par les plasmons de volume pour comprendre la physique associée à ce phénomène de couplage photon-électron.

### Plasmon de volume

Nous nous plaçons dans un système métallique volumique, c'est-à-dire sans interface. Soit une onde électromagnétique se propageant dans ce matériau de permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$ . En combinant les deux dernières équations de Maxwell présentées dans la première partie, nous avons accès à l'équation régissant la propagation de l'onde dans le milieu (avec  $\vec{j}_{\text{ext}} = \vec{0}$ ) :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (3.22)$$

En supposant une onde monochromatique, nous obtenons :

$$\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - k^2 \vec{E} = -\epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}, \quad (3.23)$$

avec  $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$  la vitesse de la lumière dans le vide. Si l'onde est transverse électrique ( $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ ), la relation de dispersion est la forme classique :

$$k^2 = \epsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (3.24)$$

Une autre solution existe pour l'équation 3.19. Une onde longitudinale électrique existe dans le matériau si  $\epsilon(\omega) = 0$ . Ceci n'est pas possible dans le vide mais nous avons vu dans la section précédente que cette solution est possible dans les métaux avec le modèle de Drude. Les électrons se déplacent dans la même direction de propagation de l'onde électromagnétique. En reprenant l'équation 3.18,  $\epsilon(\omega) = 0$  est vérifié lorsque  $\gamma = 0$  et  $\omega = \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$ . Ainsi, dans un système sans perte, les électrons vibrent en phase à la fréquence plasma du matériau normalisée par la valeur asymptotique de l'indice optique à l'infini. Ce mode définit le *plasmon de volume* : il s'agit d'un quantum de vibration des électrons libres d'un métal.

Ce plasmon de volume reste difficilement excitable à cause de la valeur élevée de la fréquence plasma. Nous allons étudier ces plasmons dans des structures pour lesquelles une interface entre le métal et un matériau diélectrique existe. Ainsi, les plasmons seront des plasmons de surface qui sont eux, accessibles dans la gamme de longueur d'onde du visible et donc facilement observables.

### Plasmon polariton de surface

Les plasmons polaritons de surface sont des excitations électromagnétiques qui se propagent à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique. Ils sont confinés dans la direction perpendiculaire à l'interface. La figure 4 schématise l'interface entre un métal de permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$  et un milieu diélectrique sans perte de permittivité  $\epsilon_m$ .

Rappelons tout d'abord qu'en l'absence de charges et courants extérieurs, le champ électrique suit l'équation de propagation des ondes :

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = \vec{0}. \quad (3.25)$$

Supposons que l'onde s'écrive sous la forme  $\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0(z) e^{i(\omega t - \beta x)}$ . L'équation 3.25 devient :

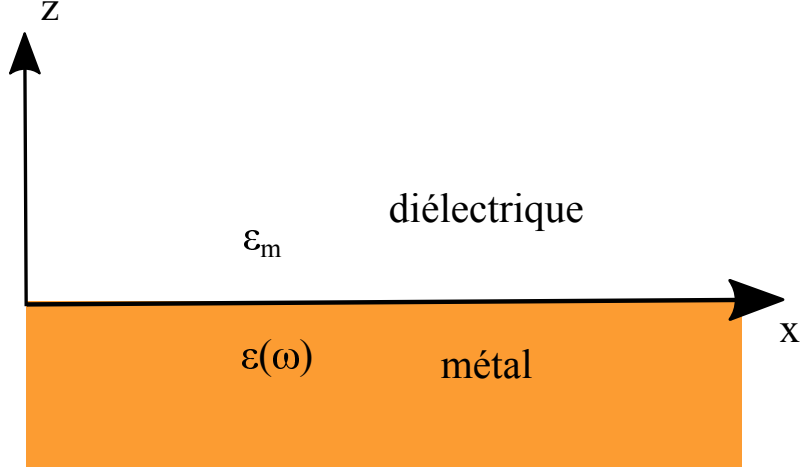
$$\frac{\partial^2 \vec{E}_0}{\partial z^2} + \left( \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) - \beta^2 \right) \vec{E}_0(z) = \vec{0}. \quad (3.26)$$

En utilisant les relations de passage aux interfaces, il est possible de montrer que seule la polarisation transverse magnétique ( $H_y$ ,  $E_x$  et  $E_z$  sont non-nuls) est mathématiquement possible à cette interface :

- dans le diélectrique ( $z > 0$ ) :

$$H_y(z) = A e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (3.27)$$





**Figure 4** – Interface entre un milieu diélectrique de permittivité  $\epsilon_m$  et un métal semi-infini de permittivité  $\epsilon(\omega)$ .

- dans le métal ( $z < 0$ ) :

$$H_y(z) = B e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (3.28)$$

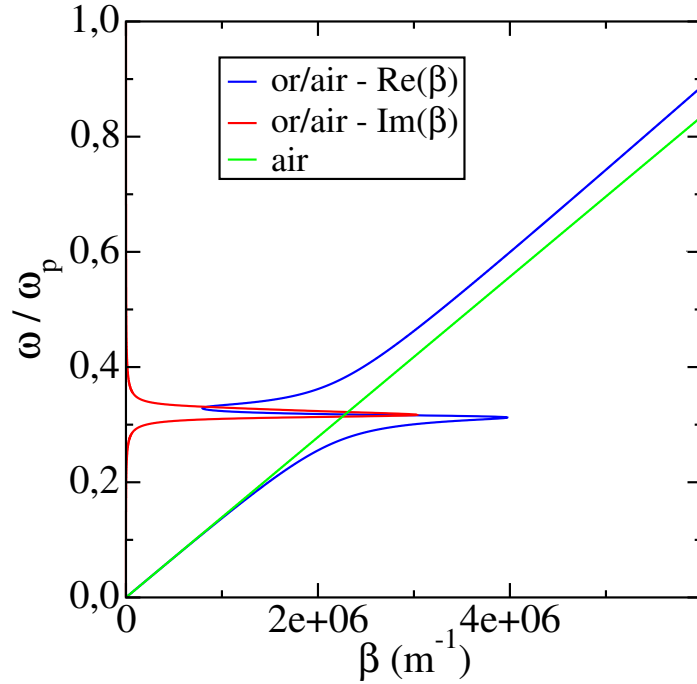
$k_1$  et  $k_2$  sont reliés au confinement de l'onde électromagnétique le long de l'axe  $z$ .  $H_y$  suit l'équation des ondes dans chacun des milieux, ce qui permet d'en déduire la relation de dispersion sous la forme :

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon(\omega)}{\epsilon_m + \epsilon(\omega)}}. \quad (3.29)$$

La figure 5 représente la relation de dispersion de l'onde électromagnétique à l'interface or-air, où le métal est modélisé par le modèle de Drude précédemment utilisé. Ainsi, le vecteur d'onde  $\beta$  est complexe. La partie réelle contient l'information sur les vitesses de phase et de groupe de l'onde et la partie imaginaire sur sa longueur d'atténuation  $\delta(\omega) = 1/(2\text{Im}(\beta))$ . Aux basses fréquences, la relation de dispersion liée à la partie réelle de l'onde de surface est située à droite du cône de lumière : elle n'est donc pas propagative. À  $\omega \approx 0,32\omega_p$ , la relation de dispersion subit des variations rapides et passe à gauche du cône de lumière. L'onde peut donc se propager dans le métal. Cette fréquence de transition correspond à la fréquence de plasmon de surface  $\omega_{ps}$  définie par :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_\infty + \epsilon_m}}. \quad (3.30)$$

Dans la limite d'un métal sans perte, le vecteur d'onde  $\beta$  tendrait vers l'infini lorsque  $\omega \rightarrow \omega_{ps}$  avec  $\omega < \omega_{ps}$ . La vitesse de groupe de l'onde tendrait vers 0 : il s'agirait d'un plasmon de surface. Cette onde est localisée dans la direction  $x$ . Elle possède dans l'or une longueur d'atténuation de l'ordre du micromètre d'après la partie imaginaire du vecteur d'onde : c'est une onde évanescence.



**Figure 5** – Relation de dispersion à l'interface or-air avec le modèle de Drude avec la partie réelle (bleu) et imaginaire (rouge) du vecteur d'onde  $\beta$ . Le cône de lumière dans l'air est tracé en vert.

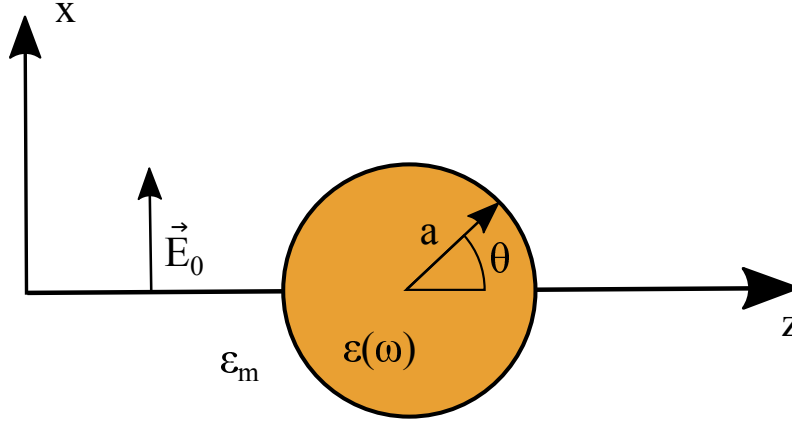
Nous verrons que ces plasmons de surface ont permis le développement de nombreuses applications et de débloquent plusieurs verrous technologiques.

### Plasmon localisé dans les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques ont connu un succès considérable au cours de ces vingt dernières années. Comme nous allons le voir, elles possèdent une résonance qui améliore leurs propriétés optiques. L'or, l'argent et le cuivre sont les principaux métaux utilisés en plasmonique car leur résonance a lieu dans le visible.

Nous resterons lors de ce projet dans l'approximation dipolaire, c'est-à-dire des particules petites devant la longueur d'onde de l'excitation électromagnétique. Les personnes intéressées par les phénomènes de diffusion de particules dont la taille n'est plus négligeable devant la longueur d'onde pourront se tourner vers la théorie de Mie [164] présentée en détail dans le livre de Bohren et Huffman [19].

Nous considérons une particule métallique de rayon  $a$  et de permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dans un milieu diélectrique non absorbant de permittivité  $\epsilon_m$ . Elle est soumise à un champ électromagnétique incident  $\vec{E}_0$  de longueur d'onde  $\lambda$  dans le vide polarisé selon  $x$ , comme cela est schématisé sur la figure 6.



**Figure 6** – Particule métallique de permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$  avec un environnement diélectrique  $\epsilon_m$  illuminé par un champ électrique  $\vec{E}_0$ .

Nous nous plaçons donc dans l'approximation quasi statique avec  $a \ll \lambda$ . Ce problème d'électrostatique se résume par l'équation de Poisson en deux dimensions car il y a une invariance axisymétrique :

$$\Delta V(r, \theta) = 0, \quad (3.31)$$

où  $V(\vec{r}, \theta)$  est le potentiel électrostatique défini par  $\vec{E}(\vec{r}, \theta) = -\vec{\nabla}V(r, \theta)$ . Il faut donc résoudre cette équation dans chacun des milieux. L'indice  $p$  sera par la suite lié à la particule métallique et  $m$  au milieu diélectrique. Les relations de passage à l'interface métal-diélectrique et les conditions aux limites à l'infini permettent de déterminer les constantes d'intégration :

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} V_m(r, \theta) &= E_0 x \\ -\frac{1}{a} \frac{\partial V_p}{\partial \theta}(a, \theta) &= -\frac{1}{a} \frac{\partial V_m}{\partial \theta}(a, \theta) \\ -\epsilon(\omega) \frac{\partial V_p}{\partial r}(a, \theta) &= -\epsilon_m \frac{\partial V_m}{\partial r}(a, \theta). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Les calculs ne seront pas développés ici mais sont présents dans le livre de Maier [145]. Nous obtenons finalement l'expression du potentiel électrique dans la particule et dans le milieu diélectrique :

$$\begin{aligned} V_p(r, \theta) &= -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \\ V_m(r, \theta) &= -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Le potentiel dans le milieu est composé du potentiel généré par le champ électrique incident et celui généré par la particule métallique, qui peut être assimilé à celui du dipôle de moment dipolaire  $\vec{p}$ . En effet, nous pouvons réécrire  $V_m(r, \theta)$  sous la forme :

$$V_m(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3}, \quad (3.34)$$

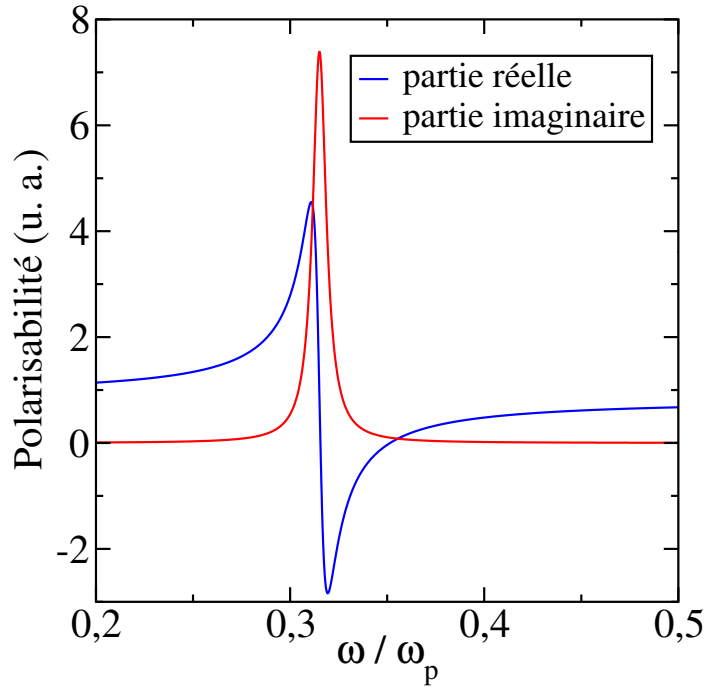
avec

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \vec{E}_0. \quad (3.35)$$

Nous en déduisons finalement la polarisabilité de la particule métallique  $\alpha(\omega)$  qui est le résultat central de cette partie sur les plasmons dans les nanoparticules :

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}. \quad (3.36)$$

La figure 7 représente les parties réelle et imaginaire de la polarisabilité d'une nanoparticule d'or de 20 nm de rayon dans l'air avec le modèle de Drude de la section précédente. Nous voyons apparaître un pic de la partie imaginaire à



**Figure 7** – Polarisation d'une nanoparticule d'or de 20 nm de rayon dans l'air avec le modèle de Drude.

$\omega \approx 0,32\omega_p$ . Ceci correspond à un phénomène de résonance correspondant à la condition :

$$\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m. \quad (3.37)$$

Dans ce cas, la nanoparticule va absorber à cette fréquence beaucoup plus d'énergie que dans le cas massif : il s'agit de la résonance plasmon de surface dans les nanoparticules. Le champ électrique sera exalté avec des valeurs bien supérieures à la valeur du champ incident. Ceci est également visible sur les

sections efficaces de diffusion  $C_{\text{dif}}$  et d'absorption  $C_{\text{abs}}$  :

$$\begin{aligned} C_{\text{dif}} &= \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right|^2 \\ C_{\text{abs}} &= 4\pi k a^3 \text{Im} \left( \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right). \end{aligned} \quad (3.38)$$

Ainsi, les phénomènes d'absorption dominent ceux de diffusion dans les particules de petites dimensions. Cela est cohérent avec le fait qu'il est difficile de détecter des petites nanoparticules en observant seulement la lumière qu'elles diffusent. Cependant, grâce à cette résonance de surface, la diffusion est grandement améliorée, ouvrant ainsi la voie à différents développements technologiques qui seront présentés dans la prochaine section.

### Plasmon dans le graphène

Le graphène a été présenté dans la section 2.3.1 pour ses propriétés physiques exceptionnelles. Parmi elles, le graphène apparaît comme un matériau d'avenir pour la plasmonique [78].

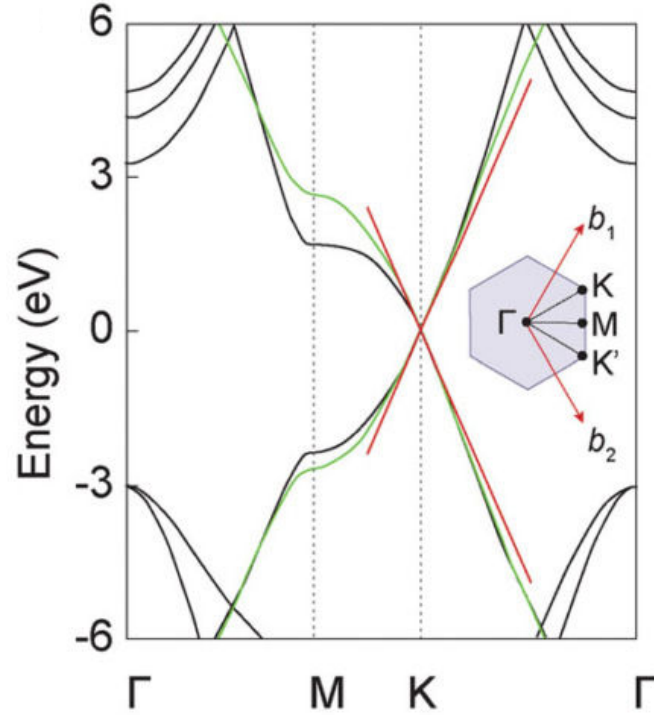
En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les plasmons résultent d'un couplage entre une onde électromagnétique et les électrons de conduction du matériau. Due à sa structure bidimensionnelle, la structure de bandes électroniques possède un cône de Dirac à proximité du point K, comme cela est représenté sur la figure 8. Cette relation linéaire entre l'énergie et le vecteur d'onde signifie que la masse effective des électrons aux alentours du point K dans la bande de conduction est nulle. Cette propriété remarquable donne aux électrons de conduction un caractère relativiste.

Le caractère bidimensionnel du graphène fait apparaître deux interfaces entre les milieux diélectriques et le gaz bidimensionnel d'électrons. Ainsi, il est possible d'étendre la théorie des plasmons de surface [145] au graphène en faisant appel à la physique quantique.

Le principal avantage du graphène est de pouvoir être dopé et, de ce fait, changer l'énergie de Fermi associé. Il est donc possible de changer les transitions interbandes et les fréquences de résonance dans le spectre des plasmons. Ayant principalement travaillé sur les nanoparticules métalliques, nous n'irons pas plus loin dans la description des plasmons dans le graphène. Les synthèses de Grigorenko *et al.* [78] et de Luo *et al.* [144] donnent de plus amples informations pour les personnes intéressées.

### Applications technologiques basées sur la plasmonique

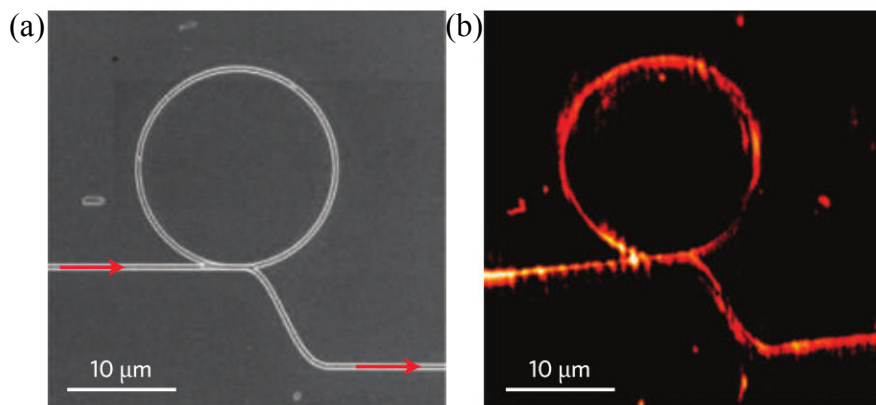
Nous allons présenter dans cette partie plusieurs applications basées sur la plasmonique. Ce couplage entre électrons de conduction et lumière a permis le développement de nombreuses technologies profitant de ces résonances et de la localisation de ces ondes. Cette section dresse une liste d'applications qui est



**Figure 8** – Structure de bandes électroniques du graphène avec le cône de Dirac au point K [238].

loin d'être exhaustive, tant la plasmonique a eu un impact considérable dans des domaines très variés, allant de la biologie à la chimie et bien sûr à l'optique.

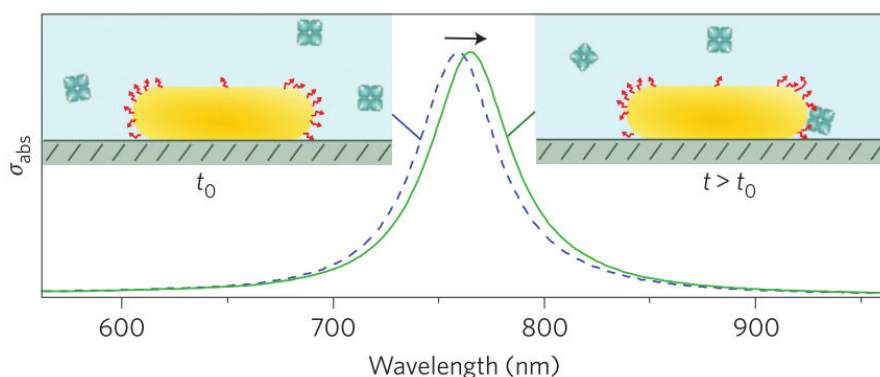
**Au-delà de la limite de la diffraction** La résolution en microscopie optique est généralement limitée par la limite de diffraction qui est de l'ordre de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique, c'est-à-dire de plusieurs centaines de nanomètres. Le développement des microscopes électroniques a permis de surpasser cette limite en envoyant non plus un faisceau de lumière mais un faisceau d'électrons. Les plasmons offrent une voie alternative à l'utilisation des microscopes électroniques. En effet, nous avons vu qu'ils sont capables de concentrer la lumière sur des distances de l'ordre de quelques nanomètres [77, 110]. L'exaltation de champ est également une propriété importante pour les plasmons. L'intensité du champ local est plus grande que celle du champ incident, ce qui permet d'avoir suffisamment de signal pour l'observation des plasmons. Ces propriétés permettent donc de construire des guides optiques sub-longueur d'onde afin de concevoir des circuits intégrés optiques [25]. Un exemple de réalisation de guide d'onde par plasmon est montré sur la figure 9. Il s'agit d'un guide en forme d'anneau permettant des expériences d'interférences de plasmon à  $\lambda = 1525$  nm. Ils ont montré que les plasmons peuvent se déplacer



**Figure 9** – Guide d’onde en anneau d’un plasmon (extrait de la référence [25]). (a) Image de microscopie électronique à balayage. (b) Microscopie optique de champ proche à balayage permettant d’observation d’un plasmon à  $\lambda = 1525$  nm.

dans des formes non rectilignes sur plusieurs dizaines de micromètres.

**Détection de molécules** La détection de molécules par voie optique se fait généralement grâce à des molécules fluorescentes qui vont absorber les photons incidents et réémettre à une longueur d’onde caractéristique de la molécule. Malheureusement, la plupart des molécules ne sont pas fluorescentes et ne peuvent donc pas être observées par cette technique. La résonance de plasmon de surface permet de dépasser cette limite et de détecter des molécules non fluorescentes de choix en greffant par exemple des anticorps dans le matériau métallique[257]. Lorsque l’antigène se fixe à l’anticorps, cela va changer localement l’indice optique du milieu et donc changer la résonance plasmon, comme cela est schématisé sur la figure 10. Il a également été montré qu’un plasmon



**Figure 10** – Schéma d’un nanobâtonnet d’or couvert d’anticorps. Lorsqu’un antigène se greffe à un anticorps, la fréquence de résonance plasmon est modifiée.

de surface peut interagir avec une molécule fluorescente afin d'en contrôler son émission [124, 112].

**Amélioration des cellules photovoltaïques** L'exaltation locale du champ électrique génère des intensités de champ qui permettent d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques [7, 180]. Ces forts champs électriques facilitent également la création d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Le dernier mécanisme améliorant le rendement des cellules photovoltaïques est la diffusion de la lumière par les nanoparticules qui piègent la lumière dans la couche mince de semi-conducteurs.

**Autres types d'applications** Les plasmons ont également été utilisés pour d'autres technologies telles que la chimie photoinduite [8]. La présence d'un dégagement de chaleur associée à l'absorption et d'une exaltation de champ permettent de catalyser certaines réactions chimiques. Nous reviendrons plus en détail sur ce dégagement de chaleur dans le chapitre 5.

Cette exaltation de champ permet de faire également de l'optique non-linéaire pour la réalisation de convertisseurs de fréquence et des switches optiques [111, 109].

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre d'introduction la physique associée aux plasmons. Ce couplage entre une onde électromagnétique et le gaz d'électrons libres d'un métal donne naissance à des phénomènes de résonance dans les nanomatériaux. Ces résonances permettent de générer des champs électriques localement très élevés à proximité de l'interface métal-diélectrique.

L'absorption de cette énergie électromagnétique est également exaltée, ce qui a conduit au développement de nombreuses applications. Cependant, cette énergie absorbée par les électrons du métal va être relaxée au réseau cristallin grâce aux interactions électron-phonon (effet Joule). Lorsque les sources lumineuses ont des intensités élevées, comme un laser femtoseconde, les énergies mises en jeu peuvent grandement affecter la structure du système et de son environnement. Nous allons donc nous intéresser aux phénomènes thermiques associés à ces résonances plasmons. Les objectifs sont de quantifier les effets thermiques et de comprendre comment la chaleur générée dans ces nanostructures va affecter le milieu environnant.

Ce problème multiphysique fait intervenir à la fois la dynamique des électrons et celle des noyaux. Nous allons tenter dans un premier chapitre d'introduire explicitement les électrons aux simulations de Dynamique Moléculaire. Devant les difficultés rencontrées avec cette méthode, nous présenterons dans un second chapitre une approche alternative dans laquelle des simulations de différences finies dans le domaine temporel seront effectuées au préalable afin de calculer



la puissance absorbée par le nanomatériau. Cette puissance sera ensuite réinjectée comme terme source dans les simulations de Dynamique Moléculaire afin d'accéder à la dynamique de chauffage et son effet sur la structure locale et environnante d'une nanoparticule.

## Chapter 4

# Couplage électron-phonon par Dynamique Moléculaire Électronique

---

<b>4.1</b>	<b>Dynamique Moléculaire <i>ab-initio</i></b>	<b>140</b>
4.1.1	Dynamique quantique couplée des noyaux et des électrons	141
4.1.2	Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest	143
4.1.3	Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer	144
4.1.4	Dynamique Moléculaire Car-Parrinello	145
<b>4.2</b>	<b>Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde Gaussiens</b>	<b>146</b>
<b>4.3</b>	<b>Densités d'états électronique et phononique de cristaux massifs</b>	<b>151</b>
4.3.1	Matériaux à base de silicium	152
4.3.2	Matériaux carbonés	160
<b>4.4</b>	<b>Optimisation des paramètres de potentiel de Pauli par algorithme génétique</b>	<b>167</b>
4.4.1	Présentation des algorithmes génétiques	167
4.4.2	Algorithme génétique et Dynamique Moléculaire	169
4.4.3	Cristal massif d'argon avec un potentiel de Lennard-Jones	170
4.4.4	Cristal massif de silicium avec la Dynamique Moléculaire Électronique	171
4.4.5	Cristal massif de diamant avec la Dynamique Moléculaire Électronique	174
<b>4.5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>175</b>

---

Nous proposons d'adopter dans ce chapitre une démarche originale pour étudier les interactions entre électrons et phonons afin de modéliser l'absorption d'un rayonnement extérieur par un nanomatériau et la conversion de cette énergie en chaleur. Nous souhaitons simuler explicitement la dynamique des électrons et des noyaux du système et dans quelle mesure il est possible d'étudier les phénomènes de relaxation thermique, comme par exemple les transferts d'énergie résultant de l'absorption électronique d'un champ électromagnétique extérieur et d'en déduire les effets thermiques associés.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre d'introduction, la Dynamique Moléculaire classique est une méthode numérique puissante pour étudier les propriétés physiques d'une vaste gamme de matériaux et molécules. Son principe repose sur une description classique et explicite de la dynamique des noyaux. Les électrons, responsables des interactions entre les différents atomes composant le système, sont quant à eux habituellement remplacés par un potentiel interatomique empirique. Ceci représente l'une des approximations de la Dynamique Moléculaire classique. Il est impossible d'étudier les phénomènes physico-chimiques où les propriétés électroniques changent au cours de la simulation. Ceci est par exemple le cas lors de l'étude d'une réaction chimique ou dans notre projet où les électrons sont mis hors équilibre par un rayonnement extérieur. Il est nécessaire de changer de méthode de calcul où les électrons sont explicitement pris en compte.

Nous allons tout d'abord présenter les méthodes dites de Dynamique Moléculaire *ab-initio*, où les électrons sont traités à partir du formalisme quantique. Après avoir expliqué leurs limites, nous nous tournerons vers la méthode que nous avons choisi d'employer pour notre étude, à savoir la Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde. Il s'agit d'une technique qui a connu des améliorations très récemment grâce à l'équipe de Jaramillo-Botero et Goddard du *California Institute of Technology* et qui permet des simulations à grande échelle. Nous emploierons ce modèle sur différents matériaux massifs afin de calculer simultanément les densités d'états phononique et électronique ainsi que leurs relations de dispersion. Nous tenterons d'optimiser le modèle pour l'étude de solides cristallins grâce à l'emploi d'algorithme génétique. Nous analyserons finalement les limites de la Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde à répondre aux problématiques de notre projet.

## 4.1 Dynamique Moléculaire *ab-initio*

Nous commençons ce chapitre par la présentation des méthodes dites de Dynamique Moléculaire *ab-initio*. Il s'agit des techniques les plus utilisées pour prendre explicitement en compte les effets électroniques. Elles font appel au formalisme de la Physique quantique, ce qui leur permet de se passer de potentiels empiriques. Ceci reste un prix élevé à payer pour avoir accès aux structures électroniques des matériaux simulés. Cette introduction à la Dynamique

Moléculaire *ab-initio* restera toutefois succincte car ces méthodes présentent des limites trop restrictives pour notre projet. Le lecteur intéressé par une vue plus globale de ce sujet pourra se tourner vers la synthèse de Marx *et al.* [153].

#### 4.1.1 Dynamique quantique couplée des noyaux et des électrons

Nous partons du système le plus général possible, constitué de  $N$  noyaux de masse  $M_i$ , de charge  $Z_i e$ , situés aux positions  $\vec{R}_i$  et de  $n$  électrons de masse  $m_e$ , de charge  $-e$  et aux coordonnées  $\vec{r}_i$ . L'équation de Schrödinger temporelle pour ce système s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = \hat{H} \Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t), \quad (4.1)$$

avec  $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t)$  la fonction d'onde de l'ensemble noyaux-électrons et  $\hat{H}$  son Hamiltonien non relativiste :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &= \hat{K}_n + \hat{K}_e + \hat{V} \\ &= \hat{K}_n + \hat{H}_e. \end{aligned} \quad (4.2)$$

$\hat{K}_n$  correspond à l'opérateur énergie cinétique des noyaux,  $\hat{K}_e$  à l'énergie cinétique des électrons,  $\hat{V}_{nn}$  à l'énergie potentielle électrostatique entre les noyaux,  $\hat{V}_{ne}$  à celle entre électrons et noyaux et  $\hat{V}_{ee}$  à celle entre électrons.  $\hat{H}_e$  contient toutes les énergies du système, excepté l'énergie cinétique des noyaux : il s'agit de l'Hamiltonien qui pilote la dynamique des électrons.  $\hat{V}$  correspond à l'opérateur énergie potentielle totale.

Cette équation décrit l'évolution temporelle des noyaux et des électrons soumis à leurs interactions coulombiennes mutuelles. Il est malheureusement impossible de la résoudre analytiquement, sauf pour des systèmes très simples à faible degré de liberté. Nous avons donc besoin de plusieurs hypothèses simplificatrices.

La première étape consiste à donner à la fonction d'onde  $\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t)$  une forme plus simple en découplant les degrés de liberté des noyaux de ceux des électrons :

$$\Psi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = \chi(\{\vec{R}_i\}, t) \phi(\{\vec{r}_i\}, t) \exp \left( \frac{i}{\hbar} \int_0^t E_e(t') dt' \right), \quad (4.3)$$

où la fonction d'onde des noyaux  $\chi(\{\vec{R}_i\}, t)$  et celle des électrons  $\phi(\{\vec{r}_i\}, t)$  sont normalisées à tout instant. Il est important de noter que cette forme de

fonction d'onde ne correspond pas à l'approximation de Born-Oppenheimer, où la fonction d'onde électronique reste dépendante des coordonnées nucléiques. Les fonctions d'onde n'étant définies qu'à un facteur de phase près, le dernier terme de l'équation 4.3 permet de simplifier les équations suivantes.

Les calculs détaillés sont présentés dans le livre de Thompson [224]. Par souci de clarté, nous présenterons seulement les grandes étapes du modèle. Nous insérons tout d'abord l'équation 4.3 dans l'équation 4.1. En la multipliant par  $\chi^*(\{\vec{R}_i\}, t)$ , en intégrant selon  $d\vec{R}$  puis en répétant l'opération en multipliant par  $\phi^*(\{\vec{r}_i\}, t)$  et en intégrant selon  $d\vec{r}$ , nous aboutissons à une expression de la phase  $E_e(t)$  en s'appuyant sur le principe de conservation de l'énergie :

$$E_e(t) = \int \int \chi^*(\{\vec{R}_i\}, t) \phi^*(\{\vec{r}_i\}, t) \hat{H}_e \chi(\{\vec{R}_i\}, t) \phi(\{\vec{r}_i\}, t) d\vec{r} d\vec{R}. \quad (4.4)$$

En repartant de l'équation 4.3 insérée dans l'équation 4.1 avec l'expression de  $E_e(t)$ , puis en la multipliant par  $\phi^*(\{\vec{r}_i\}, t)$  et en intégrant selon  $d\vec{r}$ , nous déterminons l'équation de la dynamique des noyaux :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t}(\{\vec{R}_i\}, t) &= - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 \chi(\{\vec{R}_i\}, t) \\ &+ \left( \int \phi^*(\{\vec{r}_i\}, t) \hat{H}_e \phi(\{\vec{r}_i\}, t) d\vec{r} \right) \chi(\{\vec{R}_i\}, t). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Nous pouvons faire la même chose pour les électrons, sauf que nous multiplions cette fois-ci par  $\chi^*(\{\vec{R}_i\}, t)$  et nous intégrons selon  $d\vec{R}$ . Nous aboutissons finalement à l'équation régissant le mouvement des électrons :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}(\{\vec{r}_i\}, t) &= - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi(\{\vec{r}_i\}, t) \\ &+ \left( \int \chi^*(\{\vec{R}_i\}, t) \hat{V} \chi(\{\vec{R}_i\}, t) d\vec{R} \right) \phi(\{\vec{r}_i\}, t). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ces deux dernières équations forment un système d'équations couplées : les noyaux sont soumis à un potentiel moyen résultant des électrons et vice-versa. Cette méthode, appelée méthode du champ autocohérent dépendant du temps (*time dependent self consistent field* en anglais), fut introduite dans les années 1930 par Paul Dirac et peut être résolue, comme son nom l'indique, par une méthode autocohérente. Nous obtenons finalement une dynamique quantique couplée des noyaux et des électrons que nous pouvons résoudre dans le temps. Cette méthode reste tout de même extrêmement demandeuse en ressources, ce qui la rend peu utilisée en pratique. Elle reste tout de même l'une des premières théories développées pour appréhender la dynamique des noyaux et électrons de façon quantique.

Avant de présenter les méthodes *ab-initio* dérivant de cette technique autocohérente, nous allons faire une digression pour montrer comment les équations de la Dynamique Moléculaire classique émerge du formalisme quantique.

Réécrivons la fonction d'onde des noyaux sous la forme polaire :

$$\chi(\{\vec{R}_i\}, t) = A(\{\vec{R}_i\}, t) \exp\left(\frac{iS(\{\vec{R}_i\}, t)}{\hbar}\right) \quad (4.7)$$

En insérant cette équation dans l'équation 4.5, nous aboutissons à un système de deux équations en séparant partie réelle et imaginaire :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} (\nabla_{\vec{R}_i} S)^2 + \int \phi^* \hat{H}_e \phi d\vec{r} = \hbar^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2 A}{A} \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} (\nabla_{\vec{R}_i} S) (\nabla_{\vec{R}_i} A) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} A (\nabla_{\vec{R}_i}^2 S) = 0. \quad (4.9)$$

L'équation 4.9 peut se réécrire sous la forme d'une équation de conservation locale de la probabilité de présence des noyaux. Elle ne dépend pas de  $\hbar$  et reste valable dans le régime classique.

L'équation 4.8 contient, quant à elle, un terme dépendant de  $\hbar$ . Elle devient dans la limite classique où  $\hbar \rightarrow 0$  :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_i} (\nabla_{\vec{R}_i} S)^2 + \int \phi^* \hat{H}_e \phi d\vec{r} = 0. \quad (4.10)$$

Nous voyons ici apparaître l'analogie entre cette équation et l'équation classique d'Hamilton-Jacobi.  $S$  est l'action des noyaux et l'impulsion  $\vec{P}_n$  du noyau  $n$  est liée à l'action par :

$$\vec{P}_n = \vec{\nabla}_{\vec{R}_n} S. \quad (4.11)$$

En prenant le gradient  $\vec{\nabla}_{\vec{R}_n}$  de l'équation 4.10, nous obtenons finalement l'équation du mouvement de Newton :

$$\frac{\partial \vec{P}_n}{\partial t} = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_n} \int \phi^* \hat{H}_e \phi d\vec{r}. \quad (4.12)$$

Les noyaux se déplacent classiquement et sont soumis à des forces résultant d'un potentiel moyen électronique, ce qui correspond exactement à la Dynamique Moléculaire classique. Nous simulons de façon classique les noyaux et un potentiel interatomique sert de champ moyen pour remplacer les électrons.

Maintenant que la méthode de champ autocohérent dépendant du temps a été présentée, nous allons introduire les techniques les plus utilisées de Dynamique Moléculaire *ab-initio*.

#### 4.1.2 Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest

La première méthode la plus proche de la méthode de champ autocohérent dépendant du temps est la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest. En plus de

se placer dans le régime classique ( $\hbar \rightarrow 0$ ), les noyaux sont considérés comme ponctuels :

$$|\chi(\{\vec{R}_i\}, t)|^2 = \prod_{i=1}^N \delta(\vec{R}_i - \vec{R}_i(t)). \quad (4.13)$$

En remplaçant l'équation 4.13 dans l'équation 4.6, nous obtenons l'ensemble des équations régissant la dynamique de notre système :

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t}(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \phi(\{\vec{r}_i\}, t) + \hat{V}(\{\vec{R}_i(t)\}, \{\vec{r}_i\}, t) \phi(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t). \quad (4.14)$$

$$M_i \frac{\partial^2 \vec{R}_n}{\partial t^2}(t) = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_n} \int \phi^*(\{\vec{r}_i\}, t) \hat{H}_e \phi(\{\vec{r}_i\}, t) d\vec{r}. \quad (4.15)$$

En utilisant la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest, nous avons accès à la réelle évolution temporelle de la fonction électronique et de la position spatiale des noyaux. Ces deux équations couplées sont résolues en même temps et le pas de temps doit donc être très petit, vu la faible masse de l'électron. Par conséquent, cette méthode est limitée aux systèmes de quelques dizaines d'atomes. Nous ne pouvons donc pas l'utiliser pour les simulations de nanoparticules de plusieurs milliers de noyaux.

### 4.1.3 Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer

Comme son nom l'indique, la Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer découple la dynamique des noyaux de celle des électrons. Contrairement à la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest, seul le mouvement des noyaux est calculé. La structure électronique est ajustée à chaque pas de temps pour une configuration des noyaux donnée, en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire. L'ensemble des équations régissant la dynamique du système est donc le suivant :

$$\hat{H}_e(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \phi_0(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) = E_0(\{\vec{R}_i\}, t) \phi_0(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, t) \quad (4.16)$$

$$M_i \frac{\partial^2 \vec{R}_n}{\partial t^2}(t) = -\vec{\nabla}_{\vec{R}_n} \left( \min_{\phi_0} \int \phi_0^*(\{\vec{r}_i\}, t) \hat{H}_e \phi_0(\{\vec{r}_i\}, t) d\vec{r} \right). \quad (4.17)$$

L'équation 4.16 gère la partie électronique du système. L'équation stationnaire de Schrödinger donne les énergies électroniques propres dont les coordonnées nucléaires sont des paramètres et les fonctions d'onde propres pour une disposition donnée des noyaux. Le développement au cours de ces vingt dernières années de la théorie de Hartree-Fock puis de la Théorie de la Fonctionnelle Densité a permis d'évaluer de façon *ab-initio* et relativement rapidement les structures électroniques d'une large gamme de systèmes. Cette minimisation

de l'énergie propre permet de rester sur la surface d'énergie fondamentale du système. La dynamique des noyaux est calculée une fois le calcul de la structure électronique terminée en utilisant l'équation 4.17. L'un des plus grands avantages de la Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer est d'avoir un pas de temps lié à la dynamique des noyaux donc beaucoup plus grand que dans le cas d'Ehrenfest. Cependant, la dynamique des électrons ne peut pas être extraite, contrairement à la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest. À nouveau, cette méthode n'est pas adaptée à notre étude où l'absorption du rayonnement par les électrons est l'un des phénomènes clé.

#### 4.1.4 Dynamique Moléculaire Car-Parrinello

Si la Dynamique Moléculaire *ab-initio* a connu un essor phénoménal au cours de ces trente dernières années, c'est en grande partie grâce à l'élaboration de la Dynamique Moléculaire Car-Parrinello [36] dans le milieu des années 1980. Elle allie les avantages de la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest en prenant explicitement en compte les degrés de liberté électroniques et ceux de la Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer, en gardant un pas de temps lié à la dynamique des noyaux bien plus grand que dans le cas des électrons.

La Dynamique Moléculaire Car-Parrinello est basée sur la séparation des échelles de temps entre la dynamique lente des noyaux et celle rapide des électrons. Dans la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest, les noyaux étaient traités de façon classique et les électrons gardaient leurs aspects quantiques. Ici, la dynamique des électrons est aussi propagée de façon classique. Ainsi, Car et Parrinello ont proposé le Lagrangien suivant pour déterminer à la fois la dynamique des noyaux et celle des électrons :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{CP} = & \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} M_i \dot{\vec{R}}_i^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\Psi}_i | \hat{H}_e | \dot{\Psi}_i \rangle - E_e(\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_i\}) \\ & + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}). \end{aligned} \quad (4.18)$$

$\Psi_i$  représente l'orbitale  $i$  dans le système et  $\dot{\Psi}_i$  sa dérivée temporelle. Les deux premiers termes du Lagrangien sont les termes d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons. Le paramètre  $\mu$  fait office de "masse" fictive associée aux électrons, même si son unité est le kg.m<sup>2</sup>. L'énergie potentielle  $E_e(\{\Psi_i\}, \{\vec{R}_i\})$  dépend à la fois de la position des noyaux et des fonctions d'onde électroniques choisies. Le dernier terme de l'équation donne les contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde avec les multiplicateurs de Lagrange  $\Lambda_{ij}$ . Ce Lagrangien est donc une fonctionnelle de la fonction d'onde. Nous pouvons en déduire les équations du mouvement pour les noyaux à partir des relations classiques de mécanique Lagrangienne :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}^{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_i} = \frac{\partial \mathcal{L}^{CP}}{\partial \vec{R}_i} \quad (4.19)$$



La même équation est utilisée pour la dynamique classique des électrons en remplaçant la position des noyaux par la fonction d'onde :

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}^{CP}}{\delta \dot{\Psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}^{CP}}{\delta \Psi_i^*} \quad (4.20)$$

Ainsi, les équations de la dynamique dans le cadre de Car-Parrinello sont :

$$M_i \ddot{\vec{R}}_i = - \frac{\partial E_e}{\partial \vec{R}_i} \left( \{\Psi_i\}, \{\vec{R}_i\} \right) \quad (4.21)$$

$$\mu \ddot{\Psi}_i(\vec{r}, t) = - \frac{\delta E_e}{\delta \Psi_i^*} \left( \{\Psi_i\}, \{\vec{R}_i\} \right) + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\vec{r}, t) \quad (4.22)$$

Il est important de noter que l'énergie électronique  $E_e$  est évaluée la plupart du temps en employant la Théorie de la Fonctionnelle Densité qui ne sera pas explicitée dans la suite de ce chapitre. Le lecteur intéressé par cette thématique pourra se renseigner dans l'article introductif de Capelle *et al.* [34]. Généralement, la structure électronique est déterminée avant le début de la simulation de Dynamique Moléculaire par la Théorie de la Fonctionnelle Densité. Ainsi, le système est proche de son état fondamental pour le reste de la simulation.

Une température cinétique est associée aux noyaux, comme cela est le cas pour la Dynamique Moléculaire classique. Une température cinétique fictive est aussi introduite pour les électrons sous la forme  $1/2 \sum_i \mu |\dot{\Psi}_i|^2$ . Lorsque la température électronique fictive est proche de zéro, l'énergie électronique est proche de l'état fondamental initial, donc proche de la surface de Born-Oppenheimer. Les noyaux et les électrons doivent avoir des densités d'états bien séparées, ce qui, en théorie, permet la conservation de la température nucléaire et électronique : la dynamique doit être adiabatique pour rester à proximité de la surface de Born-Oppenheimer. Le paramètre  $\mu$  permet d'ajuster à quel point ces deux entités seront couplées et également le pas de temps de la simulation. Évidemment, un compromis est bien sûr nécessaire entre ces deux critères.

Dans notre étude, les électrons doivent absorber un champ électrique extérieur et donc s'éloigner de la surface de Born-Oppenheimer, ce qui est impossible avec la Dynamique Moléculaire Car-Parrinello non adiabatique [60]. [demander à Pietro pourquoi Car Parrinello surtout pour les liquides et molécules](#)

En conclusion, les méthodes de Dynamique Moléculaire *ab-initio* ne répondent pas à nos besoins malgré leurs nombreux avantages. Nous devons chercher un autre moyen de simuler explicitement la dynamique des électrons. Nous nous tournons vers la Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde qui permet de prendre en compte les électrons comme des paquets d'onde dans les simulations de Dynamique Moléculaire.

## 4.2 Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde Gaussiens

La Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde a été développée dans les années 1980 pour étudier la dynamique des électrons sous un angle différent de

la Dynamique Moléculaire *ab-initio*. Jaramillo-Botero *et al.* [100] ont amélioré ces modèles et les ont rendus suffisamment performants pour réaliser des simulations de grande échelle de temps et de taille.

Comme dans la Dynamique Moléculaire d'Ehrenfest, les noyaux sont considérés comme ponctuels et soumis au champ moyen généré par les électrons. Les électrons sont, quant à eux, modélisés par des paquets d'onde sphériques gaussiens, développés par Frost [70, 71] :

$$\psi_i(\vec{r}) = A_i \exp(i\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i) \exp\left(-a(\vec{r} - \vec{r}_i)^2\right), \quad (4.23)$$

avec  $\vec{r}_i$  le centre (position moyenne) du paquet d'onde gaussien associé à l'électron  $i$ ,  $\vec{p}_i$  son impulsion moyenne et  $A_i$  et  $a$  des paramètres complexes. La forme de ces orbitales a été choisie pour les propriétés intéressantes des fonctions gaussiennes : le produit de deux gaussiennes localisées en  $\vec{r}_i$  et en  $\vec{r}_j$  reste une fonction gaussienne, ce qui simplifie grandement l'évaluation des termes d'intégrale d'énergie. Heller [82] a développé par la suite les équations du mouvement pour ces paquets d'onde en partant de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, en faisant l'hypothèse que le potentiel  $V(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\})$  était localement harmonique. Cette simplification est valable lorsque les paquets d'onde restent localisés. Il aboutit à un comportement classique des valeurs moyennes des opérateurs position et impulsion du paquet d'onde :

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_e} \quad (4.24)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (4.25)$$

De plus, il obtient une expression pour le paramètre  $a$  et le paquet d'onde se réécrit comme :

$$\psi_i(\vec{r}) = A_i \exp(i\vec{p}_i \cdot \vec{r}_i) \exp\left(-\left[\frac{1}{s_i^2} - \frac{2ip_{si}}{\hbar s_i}\right](\vec{r} - \vec{r}_i)^2\right), \quad (4.26)$$

avec  $s_i$  l'extension spatiale du paquet d'onde et  $p_{si}$  son impulsion associée. Ces deux quantités sont aussi dynamiques et leurs équations du mouvement sont :

$$\dot{s}_i = \frac{4}{dm_e} p_{si} \quad (4.27)$$

$$\dot{p}_{si} = -\frac{\partial V}{\partial s_i}(\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}, \{s_i\}), \quad (4.28)$$

avec  $d$  la dimension du système étudié. Nous notons que l'énergie potentielle dépend explicitement de l'extension spatiale des paquets d'onde. Le problème initial est donc déjà simplifié maintenant que la dynamique des noyaux et celle des électrons sont classiques. Un degré de liberté dynamique supplémentaire a été ajouté, gérant la taille du paquet d'onde.

Il reste à expliciter la forme à donner à la fonction d'onde à  $n$  électrons et à définir l'énergie potentielle pour rendre fonctionnelle la méthode. La fonction d'onde à  $n$  électrons proposée est une fonction d'onde d'Hartree, donnée par :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}). \quad (4.29)$$

Cette expression ne tient pas compte de l'antisymétrie que devrait avoir la fonction d'onde à  $n$  électrons. Cette forme est tout de même choisie, car elle réduit de façon significative l'évaluation des termes d'énergie moyennés sur l'espace. Afin tout de même de considérer les électrons comme des fermions soumis au principe d'exclusion de Pauli, un terme supplémentaire sera ajouté à l'énergie potentielle du système.

Nous emploierons le modèle de Theofanis *et al.* [222] dans lequel sont distingués les électrons de coeur, des électrons de valence. Les électrons de coeur sont associés avec le noyau pour donner une orbitale unique de taille fixe, qui reflète l'extension spatiale des paquets d'onde de coeur. Cette approximation est appelée l'approximation du potentiel effectif de coeur. Par exemple, un atome de silicium a pour structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , soit normalement un noyau et 14 électrons à simuler. Avec cette approximation, nous n'avons besoin de simuler que 5 particules : le paquet d'onde de coeur et les 4 électrons de valence. Ceci réduit donc de façon notable le temps nécessaire à réaliser une simulation. La fonction totale du système s'écrit finalement comme :

$$\Psi(\vec{r}) = \left( \prod_{i=1}^{N_{coeur}} \psi_i(\vec{r}) \right) \left( \prod_{i=1}^{N_{val}} \psi_i(\vec{r}) \right) \quad (4.30)$$

Nous pouvons maintenant écrire l'énergie totale du système comme :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{K}_c + \hat{K}_e + \hat{V}_{cc} + \hat{V}_{ce} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Pauli} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (4.31)$$

$\hat{K}_c$  donne l'énergie cinétique des paquets d'onde de coeur et s'écrit de façon classique comme :

$$\langle \Psi | \hat{K}_c | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_{coeur}} \frac{1}{2} M_i \dot{\vec{R}}_i^2 \quad (4.32)$$

$\hat{K}_e$  donne l'énergie cinétique des électrons. La présence d'un degré de liberté dynamique supplémentaire dans la fonction d'onde de chaque électron conduit à deux termes différents dans l'énergie cinétique électronique. Le premier  $\hat{K}_{er}$  correspond au terme classique de l'énergie cinétique des paquets d'onde, relié à leur impulsion moyenne par :

$$\langle \Psi | \hat{K}_{er} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_{val}} \frac{1}{2} m_e \dot{\vec{r}}_i^2 \quad (4.33)$$

Le second terme  $\hat{K}_{es}$  est relié à la dynamique de l'extension spatiale des paquets d'onde. Il n'est pas, à proprement parler, une énergie cinétique, car cette quantité ne s'annule pas lorsque les électrons sont immobiles :

$$\langle \Psi | \hat{K}_{es} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_{val}} \frac{1}{2} m_e \dot{s}_i^2 = \sum_{i=1}^{N_{val}} \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{3}{2s_i^2} \quad (4.34)$$

Plus l'énergie cinétique de la particule est élevée, plus la taille de la particule est petite. Passons maintenant au calcul des énergies potentielles coulombiennes pour des distributions de charge gaussiennes. Nous détaillerons les détails du calcul pour les interactions coeur-coeur et donnerons directement les résultats pour les autres types d'interaction électrostatique. Soit deux paquets d'onde de coeur  $i$  et  $j$  de charge électrique  $Z_i$  et  $Z_j$ . L'élément de matrice de cette interaction s'écrit :

$$\langle \psi_i | \hat{V}_{cc} | \psi_j \rangle = \int \int \frac{Z_j |\psi_j(\vec{r})|^2 Z_i |\psi_i(\vec{r}')|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (4.35)$$

Cette expression peut se calculer analytiquement puis nous en déduisons l'énergie potentielle totale coeur-coeur :

$$\langle \psi | \hat{V}_{cc} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^{N_{coeur}} \sum_{j < i} \frac{Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \text{erf} \left( \frac{\sqrt{2} |\vec{R}_i - \vec{R}_j|}{\sqrt{s_i^2 + s_j^2}} \right), \quad (4.36)$$

avec  $\text{erf}$  la fonction erreur. Nous pouvons vérifier que lorsque  $s_i$  et  $s_j$  tendent vers zéro (les coeurs sont ponctuels), la fonction erreur tend vers 1 et nous retrouvons bien l'énergie potentielle coulombienne entre deux charges ponctuelles. Seules les interactions électrostatiques de courte portée sont considérées. Un rayon de coupure doit être défini avant le début de simulation et il faudra être attentif à le prendre suffisamment grand pour prendre en compte la majorité des interactions électrostatiques.

Les interactions coeur-valence et valence-valence sont calculées de la même manière et donnent des résultats similaires. Il suffit de réajuster les charges mises en jeu et la position des orbitales.

Le dernier terme est le plus déterminant pour la stabilité des systèmes que nous simulerons : les interactions de répulsion de Pauli. Comme la fonction d'onde n'est pas antisymétrique, il est nécessaire de rajouter artificiellement ce terme dans l'Hamiltonien du système afin de modéliser le comportement fermionique des électrons. Ceci rend compte du fait qu'une orbitale ne peut pas contenir plus de deux électrons et que ceux-ci doivent avoir un spin opposé. Jusqu'à présent, nous avons fait abstraction du spin de nos particules, notamment parce que nous avons considéré une fonction d'onde symétrique. Or, le spin  $\sigma$  est indispensable lorsque nous évoquons le principe de Pauli. À chaque électron de notre système est associé un spin  $\pm 1/2$ . Il existe dans ce modèle deux types de répulsion de

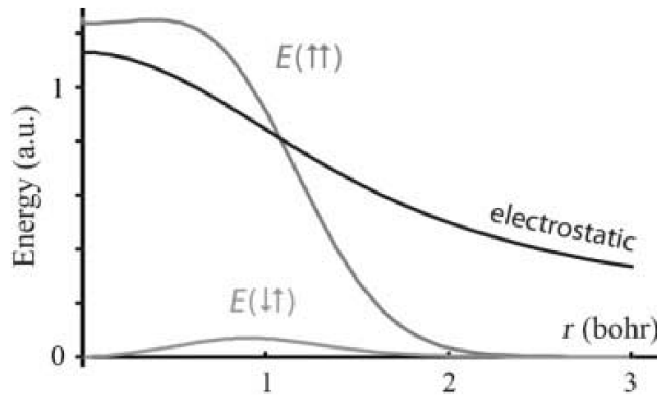
Pauli : la répulsion paquets d'onde de coeur-paquets d'onde de valence  $V_{Pauli}^{cv}$  et la répulsion paquets d'onde de valence-paquets d'onde de valence  $V_{Pauli}^{vv}$  :

$$V_{Pauli} = V_{Pauli}^{cv} + V_{Pauli}^{vv}. \quad (4.37)$$

Commençons par les interactions de Pauli entre électrons  $V_{Pauli}^{vv}$ . Elles sont composées de deux termes : les répulsions entre électrons de même spin et celles entre électrons de spin différent :

$$V_{Pauli}^{vv} = \sum_{\sigma_i=\sigma_j} E(\uparrow\uparrow) + \sum_{\sigma_i\neq\sigma_j} E(\uparrow\downarrow) \quad (4.38)$$

Comme cela a été précisé, ce terme provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique. C'est la différence entre l'énergie si la fonction d'onde est antisymétrique et l'énergie si la fonction d'onde est symétrique qui détermine chacun des termes d'énergie selon les spins. Des paramètres empiriques sont nécessaires pour obtenir une énergie de Pauli compatible avec la stabilité des systèmes simulés. Nous venons de perdre le caractère ab-initio du modèle par l'introduction de ces paramètres. C'est malheureusement pour le moment, le seul moyen efficace pour avoir des simulations suffisamment longues. Nous n'entrerons pas plus dans les détails de cette théorie et le lecteur intéressé pourra se référer à l'article de Su et al. [211]. Pour illustration, la figure 4.1 montre le profil des énergies de répulsion de Pauli pour des électrons de même spin ou de spin différent en fonction de la distance entre leur position moyenne. Comme



**Figure 4.1** – Énergie de répulsion de Pauli pour deux électrons de même taille  $s = 1$  Bohr en fonction de la distance  $r$  séparant leur position moyenne (extrait de Jaramillo-Botero et al. [100]).

attendu, la répulsion entre électrons de même spin a un maximum de dérivée lorsqu'ils sont proches l'un de l'autre afin de les éloigner. Elle devient même prépondérante devant la répulsion électrostatique. La répulsion entre électrons de spin différent a des valeurs moins importantes mais non négligeables.

Passons finalement à la répulsion de Pauli entre paquets d'onde de coeur et paquets d'onde de valence. La forme de ce potentiel est basée sur le recouvrement des deux orbitales. Deux cas sont considérés dans le modèle de Theofanis *et al.* : interaction entre le paquet d'onde de coeur et une orbitale de type s et une orbitale de type p.

Pour les orbitales de type sphérique, le recouvrement  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$  de deux gaussiennes est aussi une gaussienne qui dépend de la distance entre les deux orbitales. Ainsi, le potentiel de Pauli entre une orbitale de coeur et une orbitale de type s s'écrit :

$$V_{Pauli}^{c-s}(r) = p_1 \exp\left(-\frac{p_2 r^2}{(p_3^2 + s^2)}\right), \quad (4.39)$$

avec  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$  des paramètres qui sont ajustés pour reproduire les géométries et les énergies de formation du système souhaité. Ces paramètres sont différents pour chaque espèce chimique et pour chaque hybridation des électrons.

Pour les orbitales de type p, le potentiel de Pauli prend la forme :

$$V_{Pauli}^{c-p}(r) = p_1 \left(\frac{2}{p_2/s + s/p_2}\right) (r - p_3 s)^2 \exp\left(-\frac{p_4 (r - p_3 s)^2}{(p_5^2 + s^2)}\right), \quad (4.40)$$

avec 5 paramètres d'ajustement. Nous notons la présence d'un noeud dans l'expression du potentiel qui est caractéristique de l'orbitale  $p$ . Ainsi, il est possible de simuler les trois premières lignes du tableau périodique où seules les orbitales de type  $s$  et  $p$  sont remplies. Nous ne pourrions donc pas simuler les métaux avec cette méthode, ce qui est pour nous une grande limite dans le choix de nos matériaux.

Ce modèle a été intégré au code de Dynamique Moléculaire LAMMPS en 2012 et le modèle de coeur en 2013. Il a déjà été testé sur différents types de systèmes, tels que des plasmas d'hydrogène [211], dans des cristaux de polyéthylène [221] ou encore dans des cristaux de silicium [222]. Il n'a cependant été utilisé que pour des phénomènes locaux où les électrons deviennent libres, telle que la spectroscopie Auger ou l'émission d'électrons lors d'une rupture fragile. La validité de ce modèle reste donc à prouver pour notre projet, mais il présente de nombreux avantages :

- la dynamique classique permet une intégration rapide des équations du mouvement,
- les électrons sont explicitement simulés,
- les interactions entre électrons et phonons sont naturellement présentes et ne nécessitent aucun modèle.

### 4.3 Densités d'états électronique et phononique de cristaux massifs

Avant de s'intéresser au transfert d'énergie entre les électrons et les phonons dans des nanomatériaux, il est primordial de garantir en premier lieu le bon

comportement à l'équilibre thermodynamique des systèmes que nous souhaitons soumettre par la suite à un champ électromagnétique. Pour cela, nous allons étudier les densités d'états électronique et phononique ainsi que les relations de dispersion de cristaux massifs, dont les propriétés sont déjà connues. Ainsi, nous évaluerons la validité de ce modèle de Dynamique Moléculaire Électronique à notre étude. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, nous ne pouvons pas modéliser les métaux tels que l'or ou l'argent utilisés en plasmonique. Nous nous tournerons dans un premier temps vers des matériaux diélectriques à base de silicium et notamment l'oxyde de silicium. Puis, nous envisagerons l'utilisation de matériaux carbonés avec, pour but, la simulation d'une monocouche de graphène.

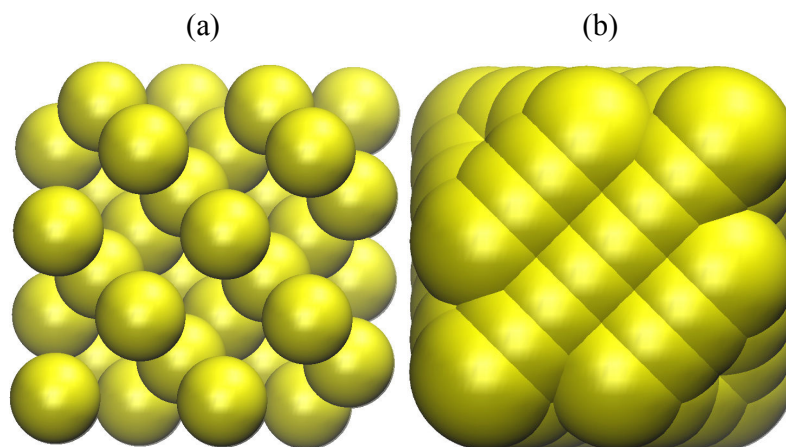
### 4.3.1 Matériaux à base de silicium

Nous commençons notre étude par des matériaux diélectriques à base de silicium. La principale raison de ce choix réside dans le fait que ce matériau a déjà été utilisé dans une publication récente [222] et a donné des résultats corrects pour l'émission d'électrons lors de la rupture fragile d'un cristal de silicium. En effet, cette méthode a été développée récemment et peu de résultats sont présents dans la littérature pour consolider la validité de ce modèle pour notre projet. Nous considérerons, dans un premier temps, les propriétés électroniques et phononiques d'un cristal massif de silicium, puis, dans un second temps, celles d'un cristal massif d'oxyde de silicium.

#### 4.3.1.1 Cristaux massifs de silicium

Le cristal de silicium a pour réseau de Bravais un réseau de type diamant. Nous considérons un réseau cubique dont la maille conventionnelle est composée de huit noyaux. Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, le noyau et les électrons de coeur  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$  sont considérés comme une unique orbitale de coeur dont l'extension spatiale constante est égale à  $0,89 \text{ \AA}$ . Les liaisons chimiques sont modélisées par la présence de deux paquets d'onde de valence de spins opposés placés au centre de la liaison. L'extension spatiale des orbitales de valence est initialement fixée à  $0,8 \text{ \AA}$ . Le cristal généré contient 6 mailles conventionnelles dans chaque direction de l'espace. La première étape de la simulation consiste à minimiser l'énergie potentielle du cristal par un algorithme d'optimisation de type gradient conjugué. Ce sont principalement les extensions spatiales des paquets d'onde de valence qui sont modifiées durant cette optimisation, les orbitales de coeur étant déjà proches de leur position d'équilibre.

La figure 4.2.a. représente la structure obtenue pour les orbitales de coeur du cristal de silicium pour 2 mailles conventionnelles dans chaque direction de l'espace. Comme leur nom l'indique, les orbitales de coeur ont un recouvrement très faible entre elles. Ce sont principalement les orbitales de valence qui



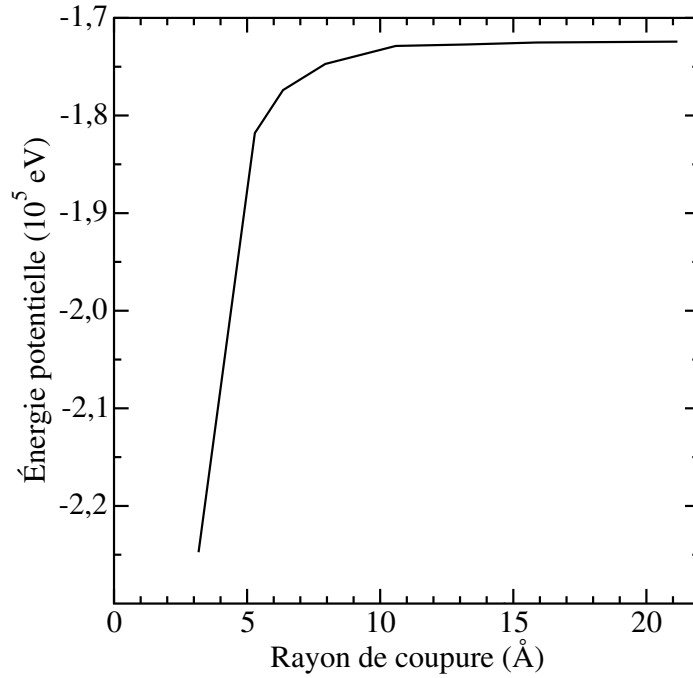
**Figure 4.2** – (a) Paquets d’onde de coeur pour le cristal massif de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence 1s, 2s et 2p. (b) Paquets d’onde de valence pour le cristal massif de silicium représentant les orbitales 3s et 3p.

contribuent à l’énergie de répulsion de Pauli, comme le montre la figure 4.2.b. Le pas de temps est fixé par la dynamique des électrons, dont la masse  $m_e$  est de  $5,49.10^{-4}$  g.mol $^{-1}$ . Cela nous impose un pas de temps extrêmement faible égal à 0,001 fs. Nous voyons déjà ici la difficulté que nous aurons à calculer les propriétés phononiques dont les temps caractéristiques sont de l’ordre de la dizaine de picosecondes, soit 10 millions de pas de temps.

Maintenant que le système a une structure minimisant son énergie potentielle, une relaxation à pression et température constantes est effectuée avec une température des noyaux de 1 K à pression atmosphérique. Nous devons justifier ce choix de température car nous sommes bien en dessous de la température de Debye du matériau. Le but de ce calcul est de déterminer les densités d’états et les relations de dispersion, qui sont des propriétés à température nulle. Ne pouvant pas simuler une dynamique classique à température nulle, nous nous plaçons à des températures très faibles comparé à la température de Debye, afin de rester dans le régime harmonique des interactions. Nous obtenons ainsi la valeur du paramètre de maille pour ces conditions de 5,43 Å, conforme aux valeurs expérimentales à cette température.

Nous n’avons toujours pas discuté du rayon de coupure des forces électrostatiques. Il est limité au maximum à la moitié de la taille de notre cristal, soit 16,3 Å, par la convention d’image minimum. La figure 4.3 montre l’évolution de l’énergie potentielle du cristal après sa minimisation en fonction du rayon de coupure. Une convergence s’est établie lorsque le rayon de coupure est supérieur à 10 Å. Nous avons choisi une valeur de 8 Å, plus petite que le rayon de coupure ayant une énergie potentielle convergée. Ce choix est lié à la limitation de nos ressources de calcul, car plus le rayon de coupure est élevé, plus le nombre d’interactions à calculer est important. Nous avons donc choisi d’avoir une





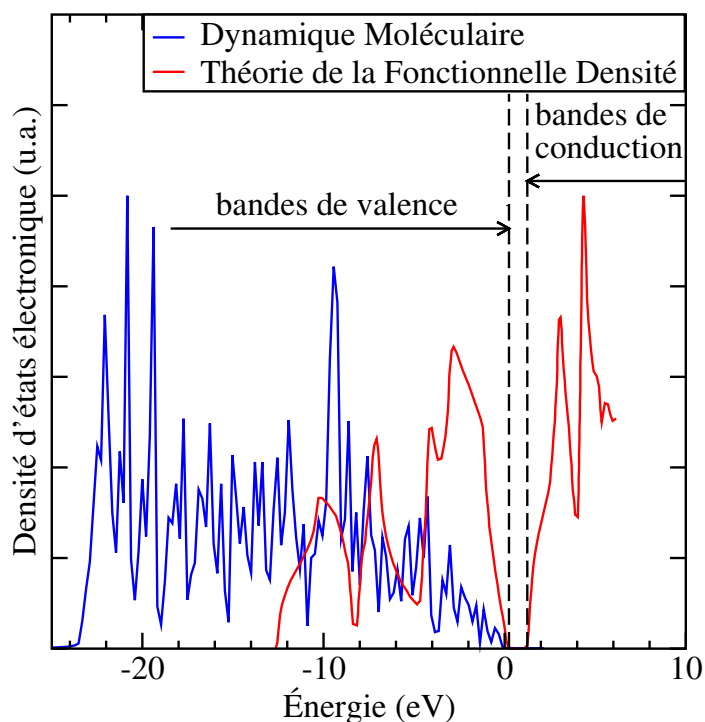
**Figure 4.3** – *Énergie potentielle du cristal massif de silicium en fonction du rayon de coupure des forces électrostatiques.*

moins bonne précision en terme d'énergie, mais de pouvoir mener des simulations de plus longue durée. Si les résultats finaux sont de bonne qualité, il sera intéressant d'agrandir, à ce moment-là, le rayon de coupure afin d'avoir de meilleurs résultats.

Nous avons ensuite calculé l'énergie de cohésion du cristal de silicium afin de nous assurer de la validité de notre système. L'énergie potentielle du cristal est de 174 717,0 eV pour un total de 1728 atomes. Un atome de silicium isolé, dont trois des électrons de valence ont un spin  $+1/2$  et le quatrième un spin  $-1/2$  cohérent avec le principe d'exclusion de Pauli, a une énergie potentielle de 95,5 eV. L'énergie de cohésion du cristal est donc de 5,6 eV par atome, plus grande que la valeur de référence de 4,6 eV [66]. La différence reste cependant acceptable, vu que les paramètres du potentiel de Pauli reposent principalement sur les propriétés de molécules telles que  $\text{SiH}_4$  ou  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Un rayon de coupure de 15 Å nous aurait donné une énergie de cohésion de 4,3 eV, plus proche de la valeur expérimentale.

Passons maintenant au calcul des densités d'états. Une relaxation dans l'ensemble microcanonique est effectuée pendant 10 ps afin d'obtenir un état d'équilibre thermodynamique de notre système. Nous nous intéressons maintenant à la densité d'états électronique de notre cristal. Rappelons tout d'abord que ces simulations de Dynamique Moléculaire sont purement classiques, où l'équipartition de l'énergie est bien vérifiée. Les électrons sont donc considérés comme des par-

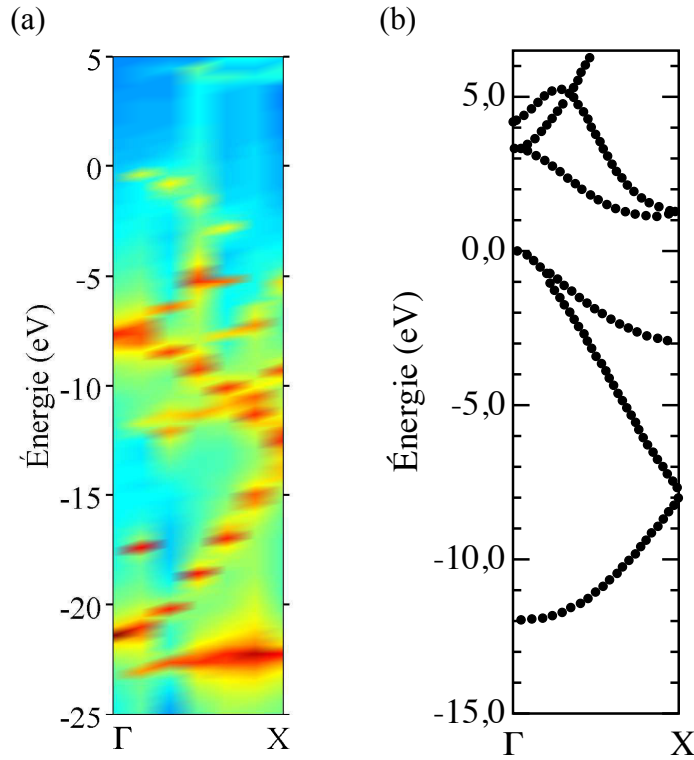
ticules et leur densité d'états peut être calculée de la même façon que celle des noyaux en utilisant les équations de la section 1.3.3.1. La figure 4.4 montre la densité d'états des électrons de valence et la compare aux résultats obtenus par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175]. La première remarque est l'absence



**Figure 4.4** – Densités d'états électroniques calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de silicium.

des bandes de conduction pour la Dynamique Moléculaire Électronique. En effet, nous nous plaçons dans un état d'équilibre à 300 K, où aucun électron libre n'est présent dans le système. Ces états ne nous sont donc pas accessibles, contrairement à la Théorie de la Fonctionnelle Densité qui, en résolvant l'équation de Schrödinger, permet une estimation qualitative des niveaux d'énergie de la bande de conduction. Par convention, l'énergie étant définie à une constante près, nous référençons le zéro comme la valeur maximale en énergie des bandes de valence. Ainsi, aucune information concernant l'énergie de gap ne peut être déduite de nos simulations à l'équilibre. Les bandes de valence obtenues par Dynamique Moléculaire Électronique ont une densité d'état qui s'étend sur une gamme d'énergie deux fois plus large que dans le cas de la Théorie de la Fonctionnelle Densité. L'une des hypothèses avancées pour expliquer cette différence vient du fait que les paramètres initiaux du potentiel utilisé dans nos simulations de Dynamique Moléculaire ne sont pas adaptés à l'étude des cristaux massifs.

Nous pouvons avoir des informations plus détaillées en traçant les relations de dispersion des électrons de valence dans la direction  $\Gamma \rightarrow X$  (Figure 4.5). Nous retrouvons à nouveau un spectre en énergie beaucoup plus large pour la

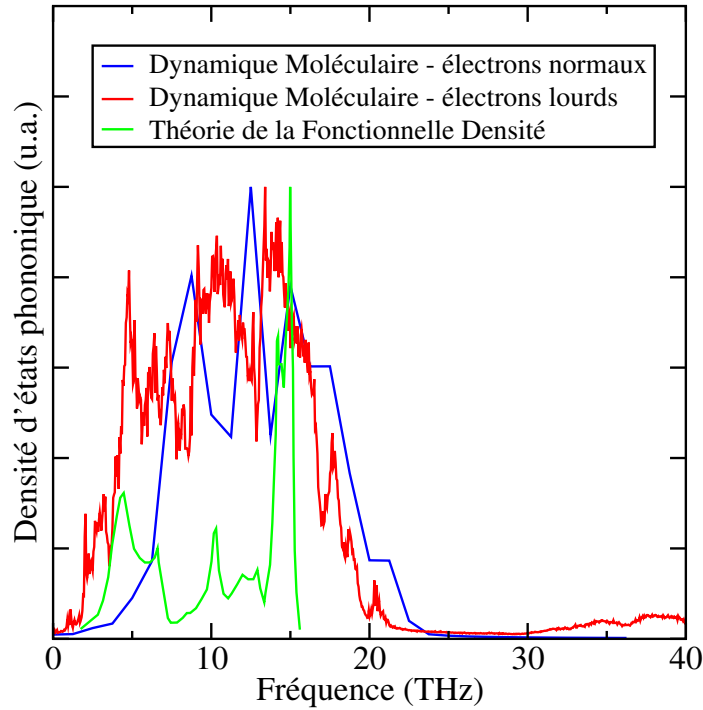


**Figure 4.5** – Relations de dispersion électroniques d'un cristal massif de silicium calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et (b) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175].

Dynamique Moléculaire Électronique, comme cela était le cas pour la densité d'états. La structure des bandes présente tout de même des similarités avec ces deux méthodes. En effet, la figure 4.5.a. contient une bande parabolique, avec  $E(\Gamma) = -21,5$  eV, comme sur la figure 4.5.b. Une deuxième bande se trouve également dans les deux figures, avec une vitesse de groupe négative et converge vers la première bande au point X. Cependant, les relations de dispersion par Dynamique Moléculaire Électronique contiennent également des branches "parasites" qui ne sont pas présentes sur les courbes obtenues par la Théorie de la Fonctionnelle Densité. Ceci prouve à nouveau que le modèle utilisé n'est pas parfaitement adapté aux propriétés électroniques des cristaux massifs.

Passons maintenant aux propriétés phononiques du cristal de silicium. Deux

simulations différentes de Dynamique Moléculaire Électronique sont effectuées. La première garde la masse des électrons égale à  $m_e$  et la relaxation dans l'ensemble microcanonique est effectuée durant 10 ps. Dans la deuxième simulation, nous employons une approximation en gardant la masse de l'électron égale à  $m_e$  dans les termes d'énergie potentielle, notamment l'énergie cinétique radiale des électrons, mais nous changeons la masse associée à la dynamique des électrons dans les équations du mouvement. Ainsi, les forces ne sont pas affectées et ceci permet d'augmenter le pas de temps entre deux pas de Dynamique Moléculaire. Suivant les recommandations des articles du modèle [100], nous prendrons une masse électronique de  $1 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ainsi, dans ce deuxième cas, le pas de temps choisi est de 0,1 fs, ce qui permet de relaxer le système dans l'ensemble microcanonique durant 100 ps et d'avoir une meilleure résolution fréquentielle. La figure 4.6 compare les densités d'états des phonons de ces deux méthodes avec celle obtenue par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [245]. Les deux densités d'états des phonons obtenues par Dynamique Moléculaire

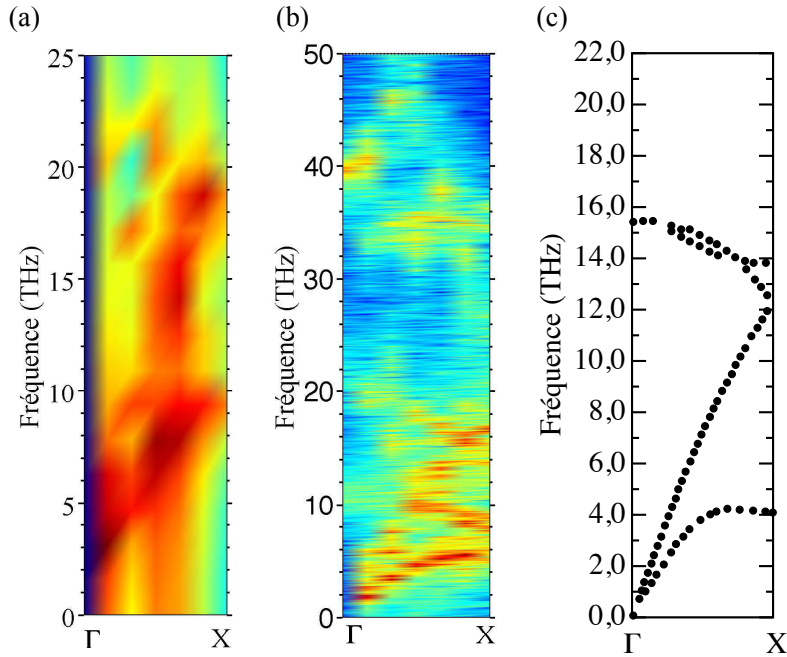


**Figure 4.6** – Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec des électrons de masse  $m_e$ , de masse  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [245].

laire Électronique présentent des similarités, avec une fréquence de coupure aux alentours de 22 THz. Comme prévu, la résolution fréquentielle est très limitée lorsque les électrons simulés ont leur masse réelle. Elles sont cependant différentes à basse fréquence, car les phonons acoustiques n'ont pas eu le temps de

se mettre à l'équilibre, étant donné que la simulation a une durée de seulement 10 ps. Nous remarquons cependant que la densité d'états dans le cas des électrons lourds n'est pas nulle après 22 THz et prend des valeurs non négligeables au-delà de 40 THz, contrairement au cas des électrons normaux. Comme la masse des électrons est de  $1 \text{ g.mol}^{-1}$ , des couplages de modes entre les noyaux et les électrons donnent naissance à des modes qui n'existent pas normalement. Avec la Théorie de la Fonctionnelle Densité, la fréquence de coupure se situe à 16 THz, donc nous surestimons les fréquences des phonons optiques avec la Dynamique Moléculaire Électronique. Ceci arrive également avec les potentiels empiriques très utilisés, comme le potentiel de Stillinger-Weber. De plus, le pic caractéristique des phonons optiques à 15 THz est absent lors de nos simulations de Dynamique Moléculaire.

La figure 4.7 donne les relations de dispersion des phonons dans la direction  $\Gamma \rightarrow X$  correspondant aux densités d'états de la figure précédente. Dans le



**Figure 4.7** — Relations de dispersion des phonons calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse  $m_e$  ; (b) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et des électrons de masse  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  ; (c) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [245] pour un cristal massif de silicium.

cas où la masse des électrons est  $m_e$ , il est difficile de distinguer sur la figure 4.7.a. les relations de dispersion. La taille du système est réduite et la mauvaise résolution fréquentielle nous empêche de clairement conclure sur ces courbes. Lorsqu'une masse plus lourde est utilisée, nous voyons plus nettement

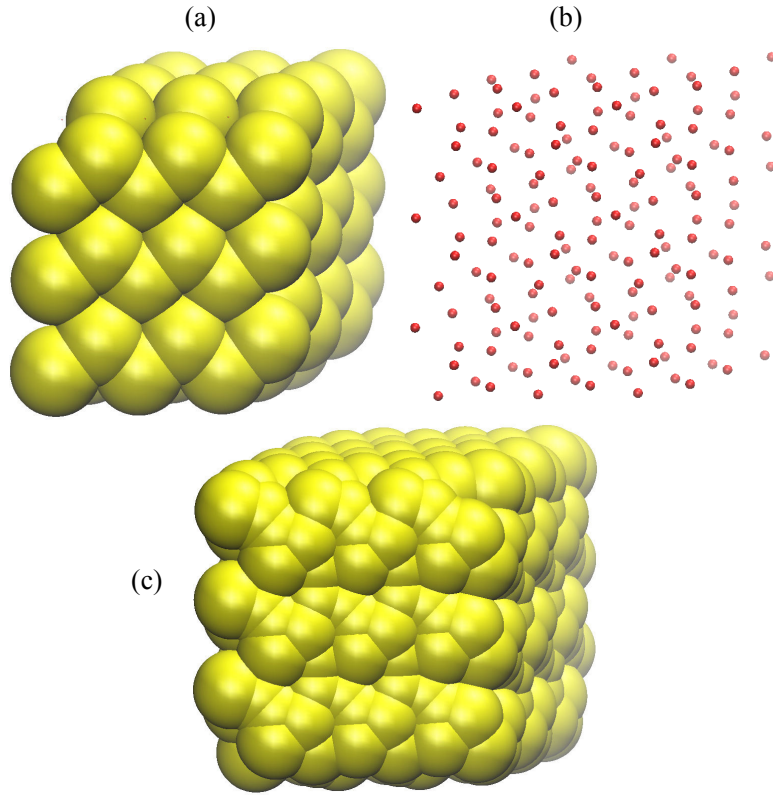
les relations de dispersion avec trois branches acoustiques correspondant à la branche longitudinale et aux deux transverses. Il semblerait cependant que les deux branches transverses ne soient pas dégénérées, comme cela est le cas sur la figure 4.7.c. De plus, les branches optiques ne sont pas visibles et des modes apparaissent entre 30 et 40 THz, montrant encore ce couplage artificiel entre électrons et phonons.

En conclusion, les résultats présentés sont encourageants car les paramètres du potentiel ont été calculés à partir de données expérimentales sur de petites molécules et non sur des solides. Nous verrons par la suite si nous pouvons les adapter dans le cas des cristaux massifs.

#### 4.3.1.2 Oxyde de silicium

L'oxyde de silicium est présent sur Terre sous différentes formes allotropiques qui dépendent des conditions de température et pression. À conditions ambiantes, nous le retrouverons sous la forme  $\alpha$ -quartz avec un réseau de Bravais hexagonal. Les atomes de silicium se retrouvent au centre d'un centre de tétraèdre où les atomes d'oxygène occupent les sommets. Nous prenons une maille composée de trois atomes de silicium et de six d'oxygène. Les vecteurs primitifs ont pour caractéristique :  $a = b = 4,91 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,40 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ . Cette maille est dupliquée trois fois dans chacune des trois directions de l'espace. Les mêmes extensions spatiales pour les atomes de silicium sont prises que dans le cas du cristal de silicium. Pour les atomes d'oxygène, l'extension spatiale des orbitales de coeur est de  $0,08 \text{ \AA}$ . La figure 4.8 représente la structure obtenue après la minimisation de l'énergie potentielle. Les figures 4.8.a. et 4.8.b. schématisent respectivement la structure des paquets d'onde de coeur du silicium et de l'oxygène. Nous remarquons clairement la différence de la taille des paquets d'onde, les oxygènes étant très localisés comparé aux orbitales de coeur du silicium. En effet, seuls les électrons  $1s$  sont contenus dans l'orbitale de coeur de l'atome d'oxygène. Ces électrons sont les électrons les plus proches du noyau. Les paquets d'onde de coeur du silicium contiennent les orbitales  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$ , d'où une extension spatiale plus grande. La figure 4.8.c. représente l'ensemble des paquets d'onde de valence du cristal. Il est important de noter que les atomes d'oxygène possèdent quatre électrons qui ne seront pas appariés et formeront deux doublets non liants. Nous calculons l'énergie de cohésion du cristal avec un rayon de coupure des interactions électrostatiques de  $6 \text{ \AA}$  correspondant à la limite maximale possible à cause de la taille du système. Nous obtenons une valeur de  $24,8 \text{ eV/SiO}_2$ , relativement proche de la valeur expérimentale de  $19,23 \text{ eV/SiO}_2$  [141].

Nous passons maintenant à l'étape de la relaxation du quartz. Le pas de temps est toujours de  $0,001 \text{ fs}$ . Malheureusement, il nous a été impossible de mettre le système à l'équilibre, la structure n'étant pas stable. En effet, les électrons des doublets non liants ont tendance à se séparer de l'orbitale de coeur et à être finalement éjectés de la boîte de simulation.



**Figure 4.8** – a) Paquets d'onde de coeur pour les atomes de silicium du cristal d'oxyde de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$ . (b) Paquets d'onde de coeur pour les atomes d'oxygène du cristal d'oxyde de silicium représentant les noyaux et les électrons de valence  $1s$ . (c) Paquets d'onde de valence pour le cristal massif de silicium représentant les orbitales  $2s$  et  $2p$  des atomes de silicium et les orbitales  $3s$  et  $3p$  des atomes d'oxygène.

En conclusion, la simulation de nano-particules de dioxyde de silicium par Dynamique Moléculaire Électronique semble compromise. Il sera nécessaire de calculer de nouveaux paramètres pour le potentiel de Pauli si nous voulons continuer à travailler avec ce type de matériau. Nous allons maintenant vers les matériaux à base de carbone avec l'objectif final d'étudier les propriétés électronique et phononique du graphène.

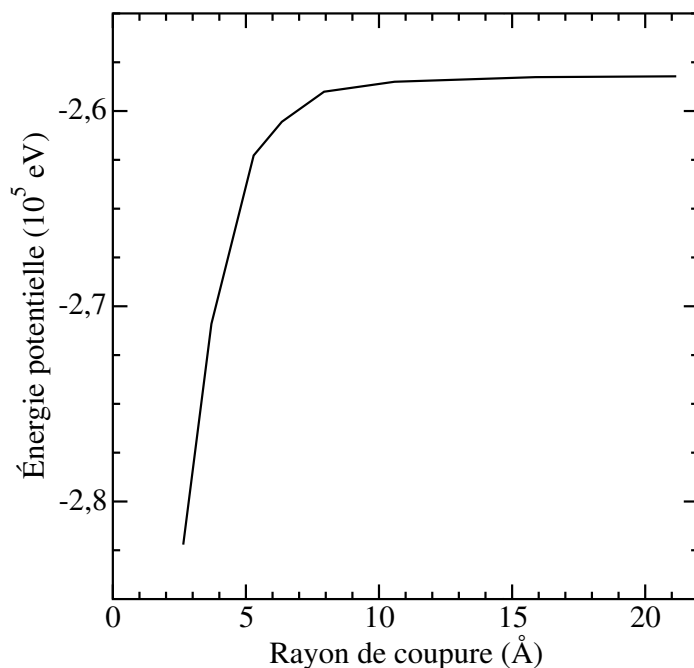
### 4.3.2 Matériaux carbonés

La seconde classe de matériaux que nous souhaitons étudier était les matériaux carbonés, notamment le graphène et les nanotubes de carbone. Comme dans le cas du silicium, nous allons commencer par étudier les propriétés du cristal massif de diamant avant de nous attarder sur le graphène.

### 4.3.2.1 Cristaux massifs de diamant

Nous reprenons la même étude que pour le cristal de silicium. La structure à construire est exactement la même car le réseau de Bravais est identique au cristal de silicium. De plus, étant dans la même colonne du tableau périodique, les particules à simuler sont les mêmes : les orbitales de coeur sont composées du noyau, des orbitales  $1s$ ,  $2p$  et  $2s$ . L'extension spatiale des orbitales de coeur est fixée à  $0,33 \text{ \AA}$ , laquelle est bien plus petite que pour les atomes de silicium. Six mailles conventionnelles sont générées dans chacune des trois directions de l'espace, pour un total de 8640 particules.

Commençons par minimiser l'énergie potentielle du cristal de diamant et cherchons le rayon de coupure minimal pour les interactions électrostatiques. La figure 4.9 donne l'énergie potentielle optimisée en fonction du rayon de coupure. Cette fois, un rayon de coupure de  $8 \text{ \AA}$  permet de prendre en compte la ma-



**Figure 4.9** – Énergie potentielle du cristal massif de silicium en fonction du rayon de coupure des forces électrostatiques.

jorité des interactions électrostatiques. Nous prendrons  $7 \text{ \AA}$  dans la suite de notre travail pour les raisons énoncées précédemment.

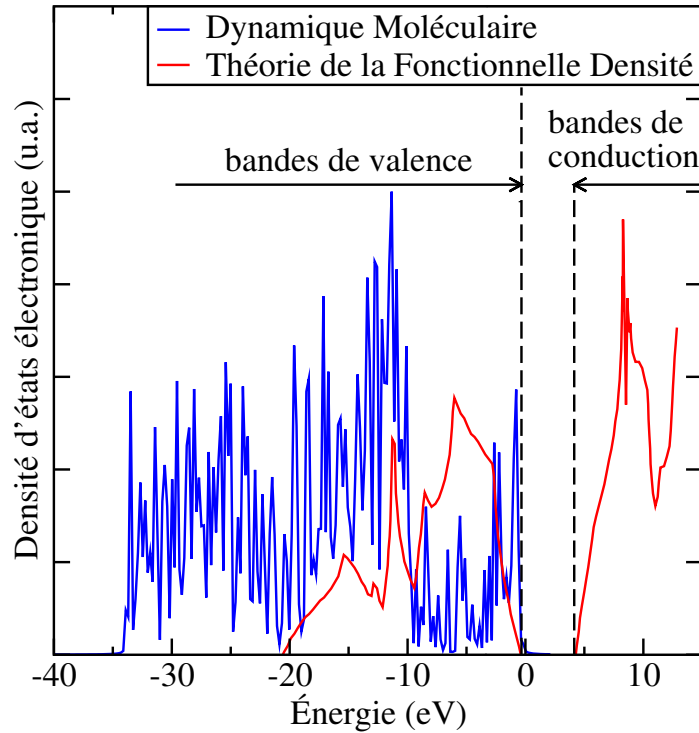
Le pas de temps des simulations est également de  $0,001 \text{ fs}$ . Une mise à l'équilibre à température et pression constante est effectuée à une température de  $1 \text{ K}$  et à pression atmosphérique et permet de déduire un paramètre de maille de  $3,57 \text{ \AA}$ , correspondant à la valeur expérimentale à basse température [255].

Avec le rayon de coupure de  $7 \text{ \AA}$ , nous calculons une énergie de cohésion du cristal de  $73,8$ , la valeur expérimentale étant de  $7,37 \text{ eV}$  par atome [255]. Nous



voyons ici que les paramètres du potentiel ne sont pas adaptés au cristal de diamant, bien que la structure obtenue soit stable.

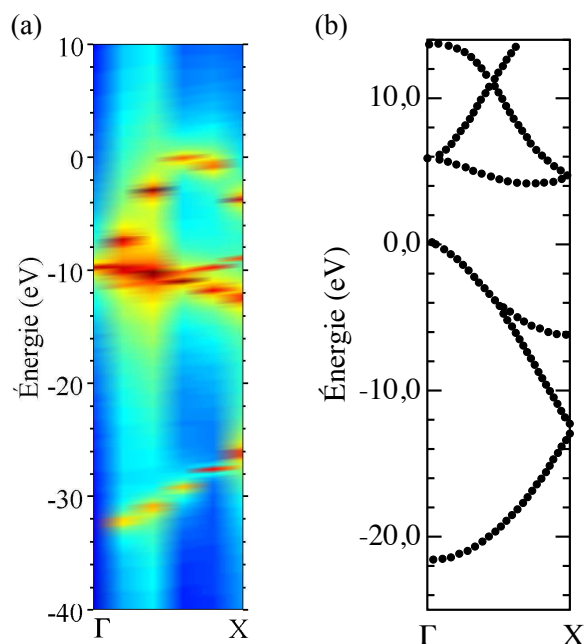
Regardons tout de même les densités d'états électronique et phononique pour le cristal de diamant pour voir à quel point nous sommes proches ou éloignés des résultats de la littérature. La figure 4.10 donne une comparaison entre la Dynamique Moléculaire Électronique et la Théorie de la Fonctionnelle Densité. Comme dans le cas du silicium, la gamme d'énergie des bandes de valence



**Figure 4.10** – Densités d'états électroniques calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de diamant.

est trop élevée avec la Dynamique Moléculaire Électronique, mais reste dans le même ordre de grandeur, contrairement à l'énergie de cohésion. Comme le montre la figure 4.11, la fréquence de coupure des relations de dispersion obtenues par Dynamique Moléculaire ne correspond pas à celle de la littérature. De plus, les branches obtenues par Dynamique Moléculaire n'ont aucune ressemblance avec celles obtenues par la Théorie de la Fonctionnelle Densité. Le maximum d'énergie pour les bandes de valence est obtenu en milieu de zone de Brillouin, alors qu'il devrait être en centre de zone.

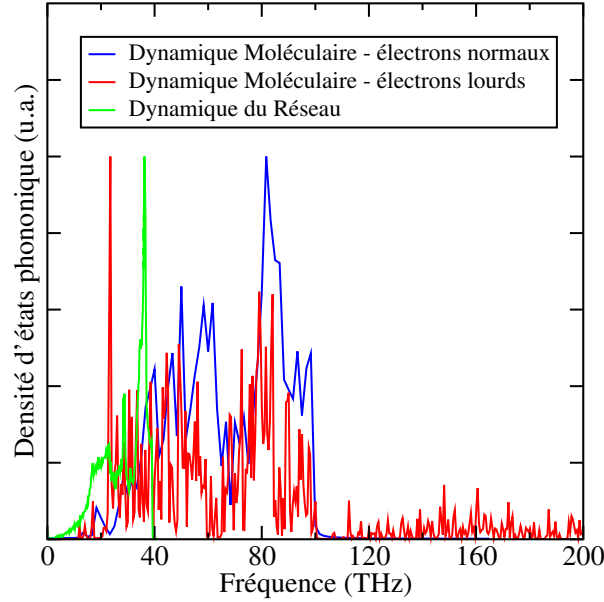
Regardons également la densité d'états des phonons sur la figure 4.12. Les deux cas précédents, avec le changement de la masse de l'électron à  $1 \text{ g.mol}^{-1}$ , sont à nouveau considérés ici. La densité d'états avec les électrons "réels" possède une structure similaire à celle de la littérature. Le fait d'utiliser des électrons



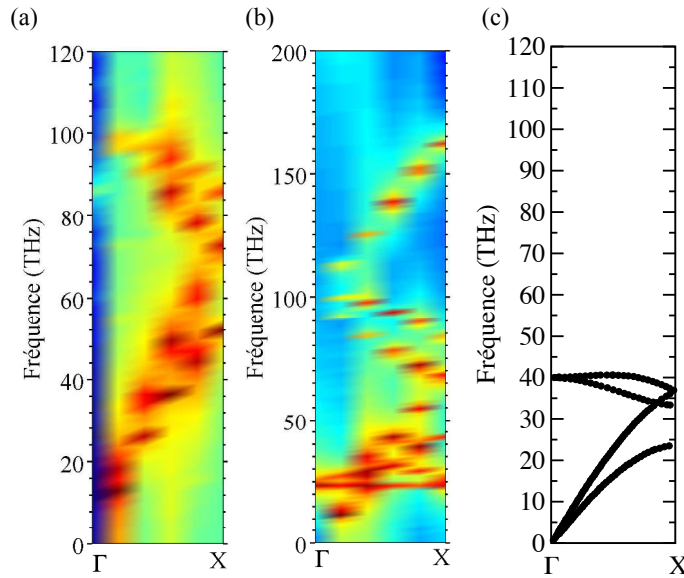
**Figure 4.11** – Relations de dispersion électroniques calculées (a) par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde et (b) par la Théorie de la Fonctionnelle Densité [175] pour un cristal massif de diamant.

lourds pour accélérer la simulation crée des modes artificiels. La figure 4.13 compare les relations de dispersion des phonons associées aux densités d'états précédentes. Les branches obtenues par Dynamique Moléculaire avec la vraie masse de l'électron, cas (a), ont une structure très similaire au cas de la Théorie de la Fonctionnelle Densité, cas (c). Les branches acoustiques et optiques sont bien présentes. La seule grande différence est la gamme fréquentielle sur laquelle s'étendent nos relations de dispersion. Dues aux effets précédemment décrits, les interactions entre les électrons ne permettent pas d'obtenir une relation de dispersion phononique parfaite. Lorsque la masse de l'électron est changée, cas (b), des branches se rajoutent aux réelles relations de dispersion.

Les mêmes conclusions que dans le cas du silicium peuvent être tirées. Les paramètres du potentiel de Pauli doivent être réajustés aux propriétés des cristaux afin de pouvoir espérer réaliser des simulations de Dynamique Moléculaire Électronique.



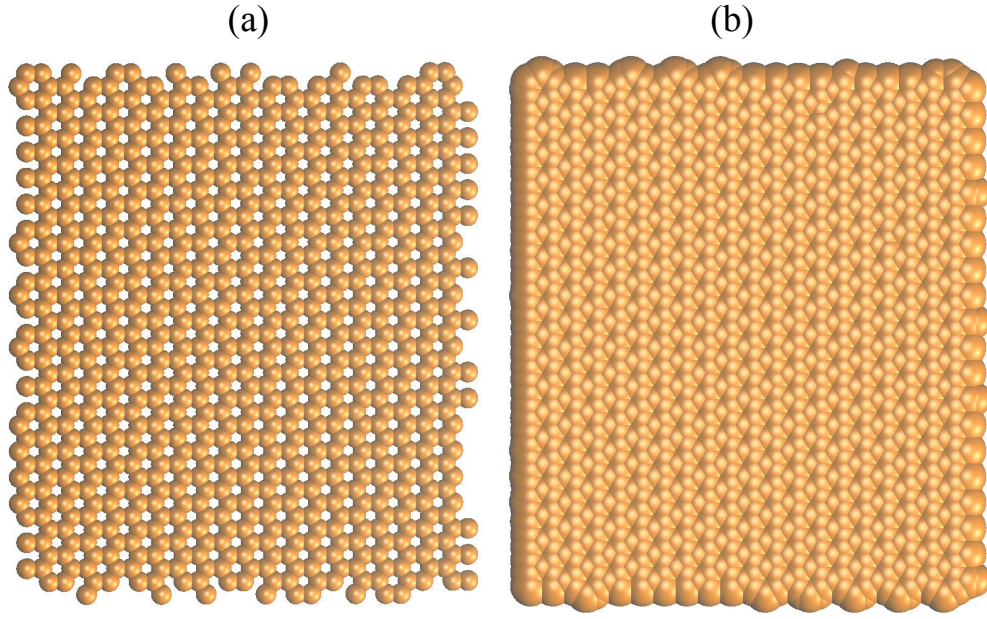
**Figure 4.12** – Densités d'états phononiques calculées par *Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde* avec des électrons de masse  $m_e$ , de masse  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  et par *Dynamique du Réseau* [228] pour un cristal massif de diamant.



**Figure 4.13** – Relations de dispersion des phonons calculées (a) par *Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde* et des électrons de masse  $m_e$  ; (b) par *Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde* et des électrons de masse  $1 \text{ g.mol}^{-1}$  ; (c) par la *Théorie de la Fonctionnelle Densité* [244] pour un cristal massif de diamant.

#### 4.3.2.2 Graphène monocouche

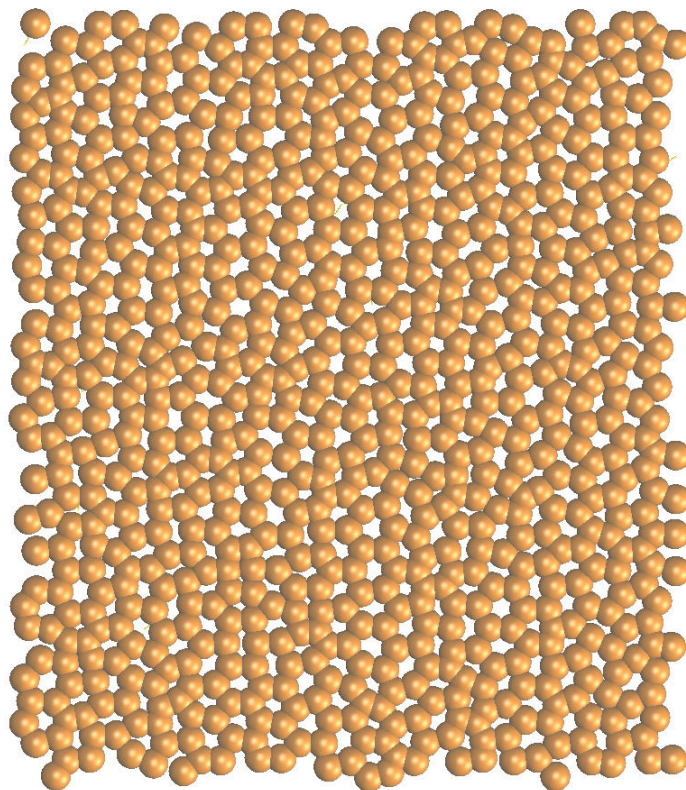
Comme dans la quasi-totalité des domaines de la Physique de la matière condensée, le graphène a montré des propriétés remarquables pour la plasmonique, grâce à sa structure bi-dimensionnelle. La figure 4.14 donne la structure du graphène, (a) pour les électrons de coeur avec une structure en nid d'abeille et (b) pour les électrons de valence. Il possède un réseau de Bravais hexago-



**Figure 4.14** – (a) *Paquets d'onde de coeur pour une monocouche de graphène représentant les noyaux et les électrons de valence 1s.* (b) *Paquets d'onde de valence représentant les orbitales 2s et 2p.*

nal bi-dimensionnel avec une maille élémentaire composée de deux atomes de carbone. Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes de carbone sont composés de quatre électrons de valence. Trois des électrons sont appariés pour former des liaisons entre les noyaux de carbone. Il reste donc un électron non apparié par atome de carbone. Les mêmes paramètres que dans le cas du cristal de diamant sont utilisés pour modéliser les interactions de Pauli. Un rayon de coupure de 16 Å pour les interactions électrostatiques assure la prise en compte de la totalité de l'énergie potentielle du système.

La relaxation dans l'ensemble microcanonique montre que le graphène n'est pas stable avec ce potentiel. La première raison est évidente lorsque nous analysons la figure 4.15. Elle représente les électrons de coeur du graphène et donc la position des noyaux du graphène. La structure locale est préservée, les noyaux gardent bien leurs trois voisins les plus proches. Cependant, la structure à plus longue portée est désorganisée, comme cela est le cas dans un liquide. Les interactions de Pauli ne sont pas assez fortes pour permettre de garder une



**Figure 4.15** – *Paquets d'onde de coeur pour une monocouche de graphène représentant les noyaux et les électrons de valence 1s pendant une relaxation dans l'ensemble microcanonique.*

structure périodique, alors que le graphène est connu pour ses liaisons fortes. De plus, les seules simulations où le graphène n'explose pas après quelques pas de temps, doivent être réalisées en imposant un mouvement en deux dimensions des particules dans le plan du graphène. Si la troisième direction est autorisée, un plasma d'atomes de carbone est créé. Ceci est problématique, car les phonons correspondant à des vibrations hors plan contribuent très largement aux propriétés thermiques du graphène [138].

La dernière remarque concerne les électrons libres dans le graphène. Étant un semi-métal, il est attendu d'avoir quelques électrons qui deviennent libres par activation thermique. Dans notre cas, la totalité des électrons non appariés deviennent libres après quelques pas de temps, même à des températures aussi basses que 100 K. Tout est classique dans nos simulations et nous ne tenons donc pas compte du principe de Pauli qui impose des niveaux d'énergie excités ne pouvant pas être occupés par plus de deux électrons.

En conclusion, la modélisation du graphène par la Dynamique Moléculaire Électronique semble compromise, du moins avec ces paramètres de potentiel. Nous voyons donc qu'il est indispensable de calculer les bons paramètres du potentiel



de Pauli si nous souhaitons obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants par la suite.

## 4.4 Optimisation des paramètres de potentiel de Pauli par algorithme génétique

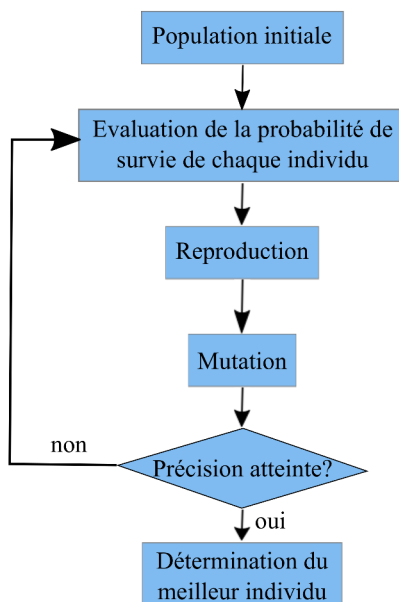
Afin d'adapter le potentiel de Pauli au cristal, il est nécessaire d'optimiser ces paramètres à des données expérimentales relatives aux propriétés des solides. Il s'agit là d'un problème d'optimisation où le but est de déterminer un ensemble de  $n$  paramètres du potentiel interatomique qui satisfasse les contraintes imposées par le problème étudié. Il existe différentes classes de méthode pour répondre à ce problème d'optimisation. Nous avons décidé de nous tourner vers les algorithmes génétiques qui permettent une convergence rapide grâce à l'utilisation de probabilité et l'emploi de la notion de sélection naturelle. Nous allons tout d'abord présenter les algorithmes génétiques, la démarche que nous avons adoptée pour coupler les algorithmes génétiques à la Dynamique Moléculaire et finalement les cas que nous avons traités par cette méthode.

### 4.4.1 Présentation des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques permettent de résoudre des problèmes d'optimisation non linéaires à partir de la théorie de l'évolution. Contrairement aux méthodes classiques d'optimisation qui font intervenir le gradient d'une fonction objectif et restent déterministes, les algorithmes génétiques utilisent des règles probabilistes pour trouver l'optimum du problème demandé sans jamais calculer de gradient. Ceci se révèle particulièrement intéressant pour la détermination des paramètres des potentiels interatomiques en Dynamique Moléculaire, dont le gradient est parfois impossible à calculer analytiquement et le nombre de paramètres à déterminer trop important.

Ces algorithmes s'inspirent de la théorie de l'évolution des espèces où seules les espèces qui possèdent des caractéristiques adaptées à son environnement extérieur survivront et donneront naissance à des enfants partageant le génotype des parents. Une présentation complète du fonctionnement des algorithmes génétiques est donnée dans le livre de Golberg [76].

Les différentes étapes d'un algorithme génétique sont schématisées sur la figure 4.16. La première étape consiste à créer une population de  $N$  individus. Chaque individu est caractérisé par son génotype, c'est-à-dire l'ensemble des gènes qui le compose. Dans notre cas, il s'agira des  $n$  paramètres du potentiel interatomique que nous noterons dans la suite  $\{p_i\}_{i \in \{1..n\}}$ , en accord avec les équations 4.39 et 4.40. Plus la population initiale est grande, plus la variété de génotypes sera importante et donc moins nous risquons de nous trouver bloqués dans un extremum local de notre problème. La population initiale est générée à partir de tirages aléatoires qui peuvent être influencés par notre connaissance des ordres



**Figure 4.16** – Principales étapes d'un algorithme génétique.

de grandeur que peuvent prendre les paramètres. Une fois la population initiale générée, il faut sélectionner les individus qui répondent le mieux à notre problème. Pour cela, nous avons besoin d'une fonction d'évaluation des individus. Il nous faut donc déterminer au préalable les contraintes de notre problème, par exemple la distance entre deux atomes, l'énergie potentielle entre deux types d'atome... Nous avons choisi de minimiser une fonction d'erreur relative quadratique par rapport aux contraintes définies pour évaluer la probabilité de survie d'un individu. Ainsi, un score lié au résultat de la fonction d'évaluation est associé à chaque individu. Plus son score est élevé, plus l'individu est adapté à son environnement extérieur et plus il aura de chance de survivre.

Il est temps maintenant de déterminer les individus qui vont survivre. Il existe différentes façons de choisir les génotypes qui passeront à la génération suivante. Nous avons choisi la sélection par "roue de la fortune". À chaque individu est associée une probabilité de survie relative à son score. On tire ensuite au sort avec cette roue biaisée deux individus que nous appellerons les parents. Comme dans la nature, ces deux parents vont peut-être donner naissance à des enfants avec une probabilité  $p_r$ . Si les parents se reproduisent, alors ils donneront naissance à exactement deux enfants afin de garder le nombre d'individus constant pour chaque génération. Lors de la reproduction, un enjambement des gènes est effectué, c'est-à-dire que le génotype des enfants est un mélange de ceux des parents. Ceci favorise le brassage génétique et donc l'ensemble des paramètres

que nous allons évaluer par la suite. Deux nouveaux parents sont à nouveau tirés au sort avec la roue de la fortune et l'opération est répétée jusqu'à avoir un nombre d'enfants égal au nombre d'individus de la génération précédente. Afin de ne pas converger vers un extremum local, une phase de mutation suit celle de la reproduction. Nous définissons une probabilité  $p_m$  de mutation de valeur faible pour ne pas avoir un algorithme purement aléatoire. Ainsi, chaque gène de chaque individu a une probabilité  $p_m$  de muter. Si cela arrive, un nouveau nombre aléatoire est tiré et remplace le gène précédent.

Ainsi, une nouvelle génération d'individus est créée. Il faut également définir un critère de fin de simulation basé soit sur une précision souhaitée dans la fonction d'évaluation, soit sur un nombre de générations maximal à construire. Finalement, le meilleur individu de toutes les générations représente la solution à notre problème d'optimisation, celui dont le score de survie est le plus élevé. Nous voyons l'avantage énorme que possèdent les algorithmes génétiques. À part la fonction d'évaluation qui peut se révéler complexe, le reste de l'algorithme ne fait que générer des nombres aléatoires, ce qui rend son fonctionnement très rapide. Il faudra tout de même veiller à ce que le calcul de la fonction d'évaluation ne soit pas trop lent, car l'un des grands désavantages de cette méthode est de devoir calculer la fonction d'évaluation en très grand nombre de fois, comparé à des méthodes plus classiques.

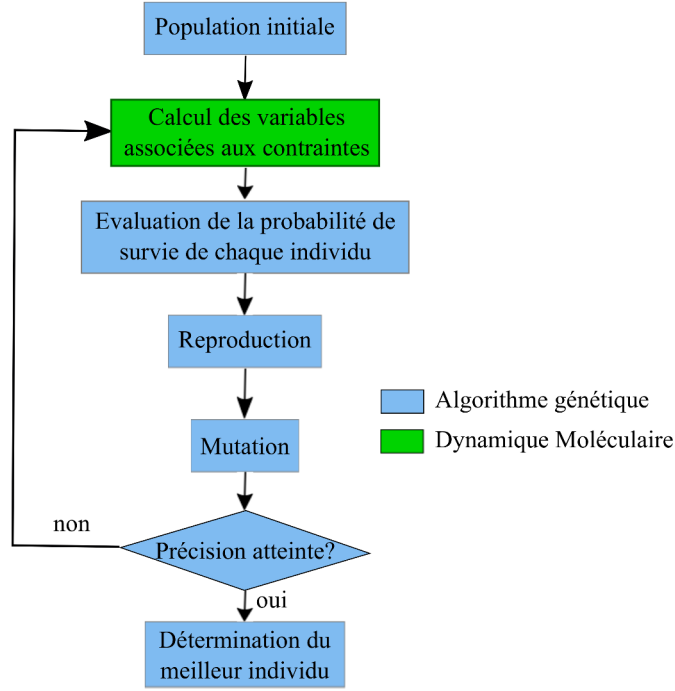
#### 4.4.2 Algorithme génétique et Dynamique Moléculaire

Afin d'optimiser les paramètres du potentiel de Pauli, il est nécessaire de coupler l'algorithme génétique décrit précédemment avec un code de Dynamique Moléculaire. Nous avons utilisé la librairie GALib, développée par Matthew Wall du Massachusetts Institute of Technology, pour l'algorithme génétique et LAMMPS comme code de Dynamique Moléculaire [183].

Nous avons implémenté un code en C afin de faire communiquer ces deux logiciels. La figure 4.17 schématise le couplage entre ces deux codes. La population initiale de  $N$  individus est créée par la librairie GALib. Chacun d'entre eux possède son ensemble de paramètres pour le potentiel interatomique. Pour chaque individu, les paramètres sont copiés dans les scripts LAMMPS et la simulation de Dynamique Moléculaire est lancée. Un certain nombre de données sont extraites des résultats de Dynamique Moléculaire, correspondant aux contraintes imposées au préalable (par exemple, les distances entre atomes voisins). Ces données permettent le calcul de la fonction d'évaluation de l'individu. L'algorithme génétique passe à l'étape de reproduction une fois que tous les individus ont été simulés par Dynamique Moléculaire. Il continue par l'étape de mutation et recommence les calculs de Dynamique Moléculaire jusqu'à atteindre une condition de fin spécifiée au début de la simulation.

Nous voyons là la nécessité d'évaluer des quantités facilement accessibles par Dynamique Moléculaire afin de limiter la durée de la simulation.





**Figure 4.17** – Principales étapes du couplage de l’algorithme génétique avec le logiciel de Dynamique Moléculaire.

#### 4.4.3 Cristal massif d’argon avec un potentiel de Lennard-Jones

Nous commençons par tester le couplage entre algorithme génétique et Dynamique Moléculaire sur le système le plus simple possible. Nous considérons donc un cristal massif d’argon avec 6 mailles conventionnelles dans chacune des directions de l’espace. Un potentiel de Lennard-Jones est utilisé pour modéliser les interactions interatomiques. Comme cela est présenté dans la partie A.2, deux paramètres apparaissent dans l’expression du potentiel :  $\epsilon$  et  $\sigma$ .

Nous prenons deux contraintes simples à déterminer pour l’optimisation des paramètres : le paramètre de maille  $a(\epsilon, \sigma)$  doit être égal à  $a_{ref} = 5,352 \text{ Å}$  à 40 K et l’énergie potentielle du cristal d’argon  $E_{Ar}(\epsilon, \sigma)$  égal à  $E_{Ar}^{ref} = 2.75 \text{ eV/atom}$ . Ainsi, nous allons chercher à minimiser la fonction d’évaluation  $f(\epsilon, \sigma)$  :

$$f(\epsilon, \sigma) = \left( \frac{a(\epsilon, \sigma) - a_{ref}}{a_{ref}} \right)^2 + \left( \frac{E_{Ar}(\epsilon, \sigma) - E_{Ar}^{ref}}{E_{Ar}^{ref}} \right)^2. \quad (4.41)$$

Après plusieurs essais, nous avons choisi une population initiale de 50 individus et de créer 300 générations. Nous associons une valeur commune à la probabilité de reproduction  $p_r$  de 0,8. Pour la mutation,  $p_m$  est pris égal à 0,001, qui est bien plus faible que  $p_r$ . Ceci évite de détruire la mémoire de l’algorithme génétique.

Concernant les simulations de Dynamique Moléculaire, une première simulation dans l'ensemble NPT permet de déterminer le paramètre de maille de chaque individu puis une deuxième simulation est lancée durant laquelle est minimisée l'énergie potentielle du système avec ce paramètre de maille. Ces évaluations sont très rapides, notamment avec le potentiel de Lennard-Jones. Quelques minutes suffisent à atteindre la fin de notre optimisation et nous obtenons les paramètres du meilleur individu :  $\epsilon^{AG} = 0,01000$  eV et  $\sigma^{AG} = 3,47$  Å. Les valeurs de référence pour l'argon est  $\epsilon^{ref} = 0.01033$  eV et  $\sigma^{ref} = 3.405$  Å, ce qui correspond à des erreurs relatives respectivement de 3,2% et 1,9%. Ceci permet de valider notre couplage entre algorithme génétique et Dynamique Moléculaire. Il est, par contre, très complexe de diminuer ces erreurs car l'algorithme génétique nous permet de déterminer le meilleur individu généré dans l'ensemble des générations mais ne garantit pas d'avoir trouvé le meilleur individu absolu. Ceci est une autre des limites des algorithmes génétiques.

#### 4.4.4 Cristal massif de silicium avec la Dynamique Moléculaire Électronique

Maintenant que nous avons validé notre code, nous passons à la Dynamique Moléculaire Électronique. Le but final est d'optimiser les paramètres du potentiel de Pauli pour une monocouche de graphène. Mais, avant cela, nous allons commencer par étudier le cristal massif de silicium. En effet, le silicium peut être simulé à partir de l'équation 4.39, qui ne contient que trois paramètres  $p_i$ , alors que les atomes de carbone requièrent l'utilisation de l'équation 4.40 avec 5 paramètres d'ajustement.

Nous souhaitons retrouver les paramètres  $\{p_i^{ref}\}$  utilisés dans l'article [222]. Nous reprenons les mêmes contraintes que celles données dans les informations supplémentaires de ce papier [223]. Elles sont résumées dans le tableau 4.1. Nous voyons que la majorité des contraintes utilisées est reliée à des propriétés

Contraintes	Valeur
Énergie de la liaison SiH <sub>3</sub> -H	3,98 eV
Énergie de la liaison H <sub>3</sub> Si-SiH <sub>3</sub>	3,33 eV
Longueur de la liaison Si-H dans la molécule Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,47 Å
Longueur de la liaison Si-Si dans la molécule Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,32 Å
Paramètre de maille dans le cristal massif de silicium	5,4 Å

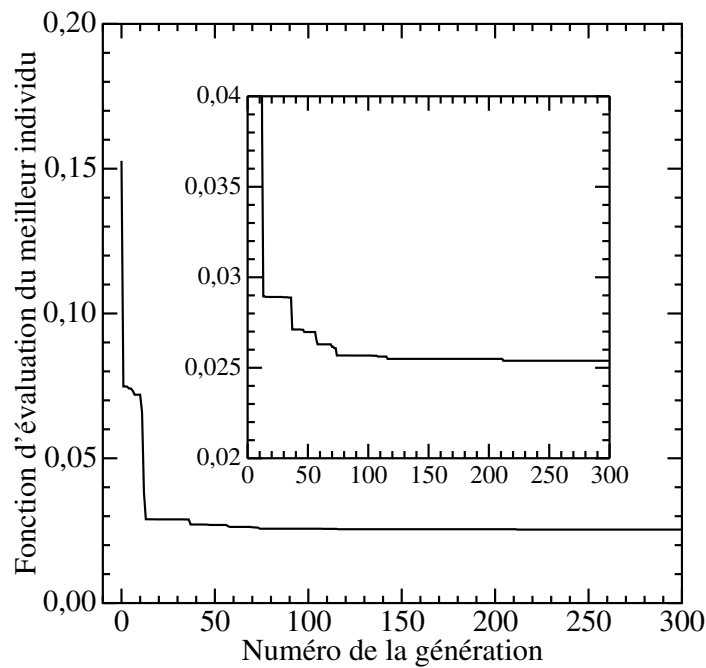
**Table 4.1** – Contraintes utilisées dans l'article [223] pour déterminer les paramètres d'origine du potentiel de Pauli.

moléculaires, ce qui explique pourquoi nos résultats précédents n'étaient pas satisfaisants. L'énergie de la liaison SiH<sub>3</sub>-H se calcule à partir de la différence d'énergie entre l'énergie potentielle totale de la molécule SiH<sub>3</sub>, où  $\cdot$  signifie un

radical libre, l'énergie potentielle de  $H\cdot$  et l'énergie de la molécule  $SiH_4$  :

$$E(SiH_3 - H) = E(SiH_3) + E(H\cdot) - E(SiH_4). \quad (4.42)$$

Les mêmes paramètres pour l'algorithme génétique sont utilisés pour le cristal d'argon, à la différence de la probabilité de mutation qui devient 0,01 afin d'accélérer la variabilité des génotypes. La fonction d'évaluation a la même forme que précédemment, avec une somme quadratique des erreurs relatives sur chaque contrainte. La figure 4.18 représente la fonction d'évaluation du meilleur individu de chaque génération. La fonction d'évaluation décroît très



**Figure 4.18** – Fonction d'évaluation du meilleur individu en fonction de la génération.

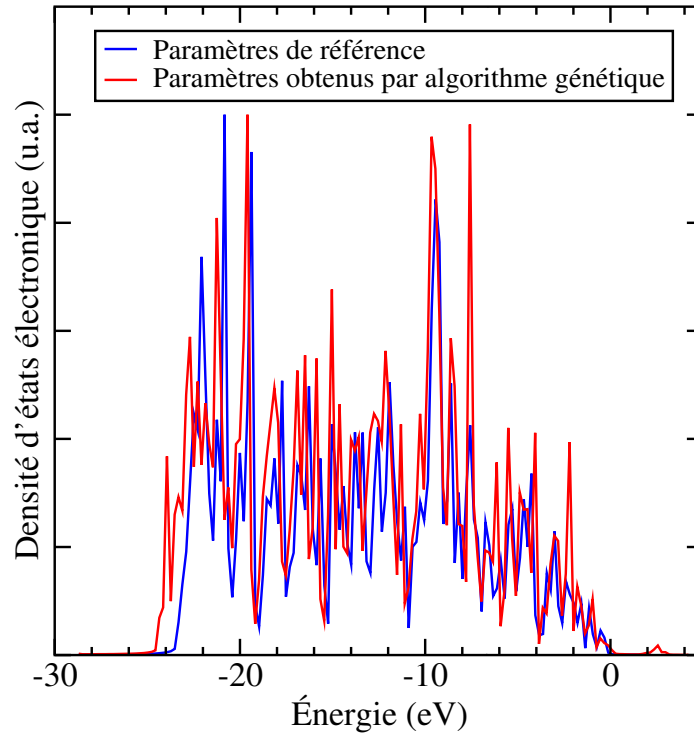
rapidement de 15% à 3% en une dizaine de générations. Puis, la décroissance est plus lente et une convergence est atteinte après 200 générations.

Le tableau 4.2 donne le génotype du meilleur individu obtenu et le compare à celui originalement calculé par Theofanis *et al.* N'ayant pas eu accès à la

Paramètres	Valeur algorithme génétique	Valeur de référence
$p_1$ (eV)	8,500	8,731
$p_2$	3,950	2,283
$p_3$ ( $\text{\AA}^2$ )	3,958	0,814

**Table 4.2** – Paramètres du potentiel de Pauli obtenus par algorithme génétique et ceux de l'article [223].

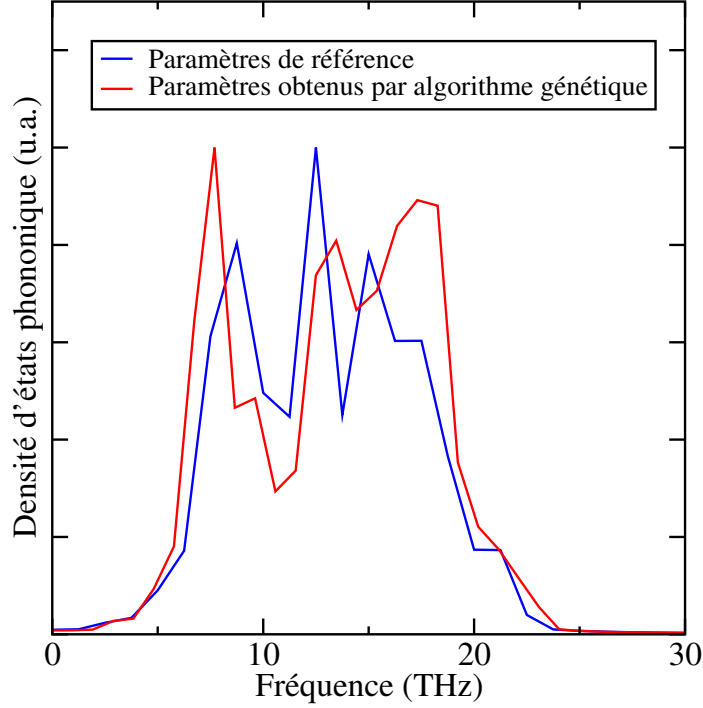
fonction d'évaluation utilisée par Theofanis *et al.*, il est difficile de faire une comparaison des résultats obtenus. La valeur proche de  $p_1$  a dans les deux cas est rassurante car il dicte l'amplitude de l'énergie d'interaction. Nous avons également pris les paramètres de référence dans notre fonction d'évaluation : elle prend une valeur supérieure à celle de notre meilleur individu. Ceci prouve que nous n'avons pas pris la même façon d'évaluer les individus. Afin de valider nos résultats, nous avons tracé sur la figure 4.19 la densité d'états électroniques obtenue avec les paramètres de l'algorithme génétique et ceux de référence. Les densités d'états sont très similaires dans les deux cas. La gamme



**Figure 4.19** – Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec les paramètres de référence [222] et les paramètres obtenus par l'algorithme génétique.

d'énergie est supérieure d'un eV avec les paramètres obtenus par l'algorithme génétique mais reste deux fois plus grande que celle calculée par la Théorie de la Fonctionnelle Densité. De même, la figure 4.20 compare les densités d'états des phonons. A nouveau, les spectres obtenus sont semblables avec la même fréquence de coupure. De plus, la densité d'états avec les paramètres de l'algorithme génétique possède un pic à 18 THz caractéristique des branches optiques.

En conclusion, notre algorithme est pleinement fonctionnel et peut maintenant être appliqué à la détermination des paramètres du potentiel de Pauli pour un cristal de diamant puis de graphène.



**Figure 4.20** – Densités d'états phononiques du cristal de silicium calculées par Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde avec les paramètres de référence [222] et les paramètres obtenus par l'algorithme génétique.

#### 4.4.5 Cristal massif de diamant avec la Dynamique Moléculaire Électronique

Nous passons maintenant au cristal de diamant. Le carbone a besoin d'utiliser le potentiel de Pauli donné par l'équation 4.40 avec  $V_{Pauli}^{c-p}(r)$  qui contient 5 paramètres, ce qui demande donc des simulations plus longues que dans le cas du cristal de silicium.

Nous allons cette fois-ci directement chercher à déterminer les paramètres du potentiel du Pauli avec des contraintes liées aux propriétés du cristal de diamant. L'une des contraintes essentielles à calculer sera le tenseur des constantes élastiques  $\underline{\underline{C}}$  défini par la relation :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}. \quad (4.43)$$

Il relie le tenseur des déformations  $\epsilon$  au tenseur des contraintes  $\sigma$  par une relation linéaire. En utilisant la notation de Voigt, il est possible de transformer ce tenseur d'ordre 4 en un tenseur d'ordre 2. Trois coefficients sont souvent utilisés pour caractériser les propriétés mécaniques d'un cristal :  $\tilde{C}_{11} = C_{1111}$ ,  $\tilde{C}_{12} = C_{1122}$  et  $\tilde{C}_{44} = C_{2323}$ . Les autres éléments du tenseur seront nuls à cause de la symétrie du cristal de diamant. En déformant la boîte de simulation, la

valeur du tenseur de pression nous donne accès aux coefficients de constante élastique.

Un premier essai est effectué avec les paramètres de référence du potentiel de Pauli pour les atomes de carbone. Six mailles conventionnelles sont à nouveau générées dans les trois directions de l'espace et le rayon de coupure des interactions électrostatiques est fixé à 5,3 Å, ce qui est petit si nous nous référons à la figure 4.9. Nous arrivons à des résultats encourageants avec  $\tilde{C}_{11} = 3101$  GPa,  $\tilde{C}_{12} = 85$  GPa et  $\tilde{C}_{11} = 1374$  GPa. Les valeurs expérimentales sont respectivement de 1079 GPa, 124 GPa et 578 GPa [162]. Ainsi, nous obtenons des valeurs 3 à 4 fois plus grandes que dans la réalité, ce qui explique que la fréquence de coupure de la densité d'états des phonons était deux fois trop élevée.

Il y a cependant un aspect très gênant dans ce calcul : la durée de la simulation. Même avec un si petit rayon de coupure, il a fallu 320 secondes sur 24 processeurs pour arriver à la fin des calculs, soit 7680 secondes pour un processeur. Faisons maintenant un calcul d'ordre de grandeur sur la durée de notre simulation avec l'algorithme génétique. Si notre population contient 50 individus et que nous souhaitons réaliser au moins 200 générations, cela signifie que nous ferons 10000 évaluations du tenseur de constantes élastiques, soit 76 800 000 secondes sur un processeur. En faisant l'hypothèse que les communications entre processeurs soient négligeables, il faudrait 74 jours pour arriver à la fin de ce calcul avec 12 processeurs (qui est le nombre maximal de processeurs autorisé pour des calculs de 24 heures continues). Nous concluons qu'il nous est impossible de mener à bien ce calcul dans des temps raisonnables. Or, la donnée du tenseur des constantes élastiques est obligatoire pour la suite de ce calcul.

Deux possibilités s'offrent à nous : nous faisons appel à des capacités de calcul plus importantes en faisant une proposition de projet sur les calculateurs nationaux ou nous changeons de direction pour l'étude du transfert d'énergie d'un champ électromagnétique en énergie thermique. Devant l'incertitude que nous avons face à la méthode de Dynamique Molécule Électronique à fournir des résultats fiables, il est plus raisonnable d'opter pour le second choix. Le chapitre suivant traitera donc du nouveau point de vue que nous avons adopté pour traiter ce projet multiphysique.

## 4.5 Conclusion et perspectives

Nous avons étudié le potentiel de la Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde à simuler les interactions électron-phonon afin d'étudier le transfert d'énergie entre des électrons excités par un rayonnement extérieur et le réseau cristallin. Ce modèle très récent et prometteur ne permet de simuler que les éléments des trois premières lignes du tableau périodique. Nous nous sommes donc intéressés à deux types de matériaux : les matériaux à base de silicium et les matériaux carbonés.

La Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde dans l'approximation du potentiel de coeur effectif traite les noyaux et les électrons de coeur comme une unique orbitale gaussienne et chaque électron de valence également comme une orbitale gaussienne. La fonction d'onde électronique est prise comme symétrique et un potentiel dit "potentiel de Pauli" est ajouté à l'Hamiltonien afin de modéliser le principe d'exclusion de Pauli. Ce potentiel est empirique et nécessite donc de déterminer au préalable ses paramètres. Les équations de la dynamique sont purement classiques.

Nous avons dans un premier temps calculé les densités d'états électroniques et phononiques d'un cristal de silicium, d'oxyde de silicium, d'un cristal de diamant et d'une monocouche de graphène. Les résultats obtenus sont encourageants, mais ils montrent qu'il est nécessaire d'affiner les paramètres du potentiel de Pauli. En effet, les paramètres initiaux ont été calculés pour la modélisation de petites molécules et ne sont pas donc optimaux pour l'étude des cristaux.

Nous avons opté pour l'emploi d'un algorithme génétique pour résoudre le problème d'optimisation des paramètres du potentiel de Pauli avec des contraintes liées aux propriétés des solides cristallins telles que le tenseur des constantes élastiques. Un code permettant le couplage entre l'algorithme génétique et la Dynamique Moléculaire a été développé et validé. Il nous a malheureusement été impossible d'appliquer notre code lorsque le tenseur de constantes élastique apparaît dans les contraintes. En effet, les simulations seraient bien trop longues comparé non seulement aux ressources de calcul que nous possédions et au temps qu'il nous restait pour mener à son terme ce projet.

Nous nous sommes donc tournés vers une autre méthode numérique où nous simulerons l'absorption du rayonnement par les électrons à partir des équations de Maxwell et nous couplerons ces données avec des simulations de Dynamique Moléculaire.

## Chapter 5

# Couplage de la méthode des différences finies dans le domaine temporel avec la Dynamique Moléculaire

---

<b>5.1</b>	<b>Contexte et objectifs</b>	<b>178</b>
5.1.1	Contexte général de l'hyperthermie photoinduite	178
5.1.2	Objectifs et présentation de la méthode envisagée	182
<b>5.2</b>	<b>Puissance électromagnétique absorbée</b>	<b>184</b>
5.2.1	Présentation de la méthode des différences finies dans le domaine temporel	184
5.2.2	Modélisation des propriétés optiques de la nanoparticule d'or	186
5.2.3	Calcul de la section efficace d'absorption par la méthode des différences finies dans le domaine temporel	191
5.2.4	Puissance absorbée par la nanoparticule	194
<b>5.3</b>	<b>Évolution de la température des phonons par un modèle à deux températures</b>	<b>197</b>
5.3.1	Mise en équation du problème	197
5.3.2	Modélisation des propriétés thermiques et électroniques de l'or	199
5.3.3	Détermination du profil de température des phonons	201
<b>5.4</b>	<b>Transition de phase par Dynamique Moléculaire</b>	<b>204</b>
5.4.1	Nanoparticules d'or en Dynamique Moléculaire	204
5.4.2	Détermination de la transition de phase	205
<b>5.5</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>210</b>

---



Dans le chapitre précédent, nous avons tenté de simuler directement la dynamique des électrons dans des simulations de Dynamique Moléculaire. Ce modèle présentait malheureusement de trop nombreuses limites pour permettre une modélisation fiable des phénomènes physiques liés à la plasmonique. Nous avons ainsi décidé de modifier notre approche en revenant à des méthodes numériques plus traditionnelles. Nous traiterons séparément le problème d'électromagnétisme par la méthode des différences finies dans le domaine temporel et les phénomènes thermiques par Dynamique Moléculaire.

Contrairement au chapitre précédent, nous ne serons pas limités par le choix du matériau avec cette méthode. Nous avons opté pour des nanoparticules d'or et nous nous sommes intéressés au traitement de tumeurs par hyperthermie photoinduite. Ceci est l'une des principales applications thermiques associées à la plasmonique. Nous introduirons le contexte général de cette étude dans la première partie. Nous présenterons les enjeux de ce projet et ses objectifs. Nous continuerons par une description détaillée des méthodes numériques utilisées dans ce chapitre et les hypothèses sous-jacentes à chaque modèle employé. Nous illustrerons nos propos sur un système test : une nanoparticule d'or sphérique illuminée par un laser femtoseconde dans le vide. Nous étudierons tout d'abord l'absorption par la nanoparticule du rayonnement d'un paquet d'onde femtoseconde. Nous verrons par la suite comment cette énergie est redistribuée dans le réseau cristallin de la nanoparticule. Nous finirons par analyser les transitions de phase induites par cette augmentation de température dans le système.

## 5.1 Contexte et objectifs

Nous présentons en premier lieu le contexte de cette étude et en particulier le domaine de l'hyperthermie photoinduite.

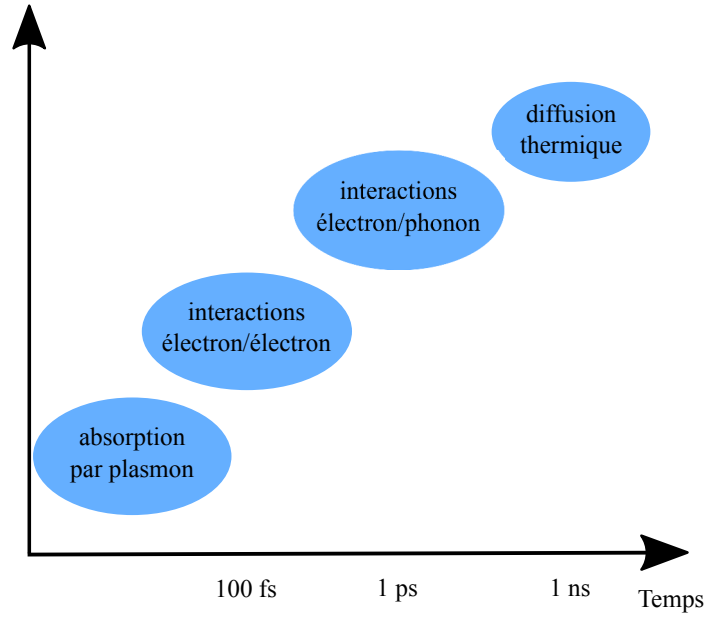
### 5.1.1 Contexte général de l'hyperthermie photoinduite

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, notre système d'étude est composé de nanoparticules d'or. Il s'agit du matériau le plus utilisé pour les applications en traitement médical par hyperthermie photoinduite. La raison principale de cet emploi, outre ses propriétés plasmoniques, est d'être biocompatible.

L'idée générale de cette méthode est basée sur le ciblage thérapeutique. Des nanoparticules d'or sont recouvertes de différentes molécules leur permettant de circuler *in-vivo* sans que le système immunitaire les capte ou les dégrade. Le polyéthylène glycol en est un exemple. Des anticorps peuvent également être greffés à la nanoparticule afin d'interagir avec un antigène présent à proximité des cellules cancéreuses. Nous reviendrons sur ces mécanismes lorsque nous étudierons les changements de bicouches lipidiques dans le chapitre 7.

Supposons que nous ayons pu introduire les nanoparticules dans la zone d'intérêt, par exemple à l'intérieur d'une tumeur, ce qui est la première étape essentielle à

accomplir. L'objectif est maintenant de détruire les cellules cancéreuses à proximité de la nanoparticule par effet thermique. Pour cela, nous allons nous servir des propriétés plasmoniques de la nanoparticule en l'illuminant avec un laser. Les résonances de plasmon de surface permettent une absorption d'énergie très élevée dans les nanoparticules. Nous supposons que le milieu environnant de la nanoparticule est un milieu diélectrique sans perte. Différents mécanismes d'interactions entre les porteurs d'énergie vont se succéder dans la nanoparticule, schématisés sur la figure 5.1.



**Figure 5.1** – Différents mécanismes d'interaction entre photons, électrons et phonons lors de l'hyperthermie photoinduite et leur temps caractéristique.

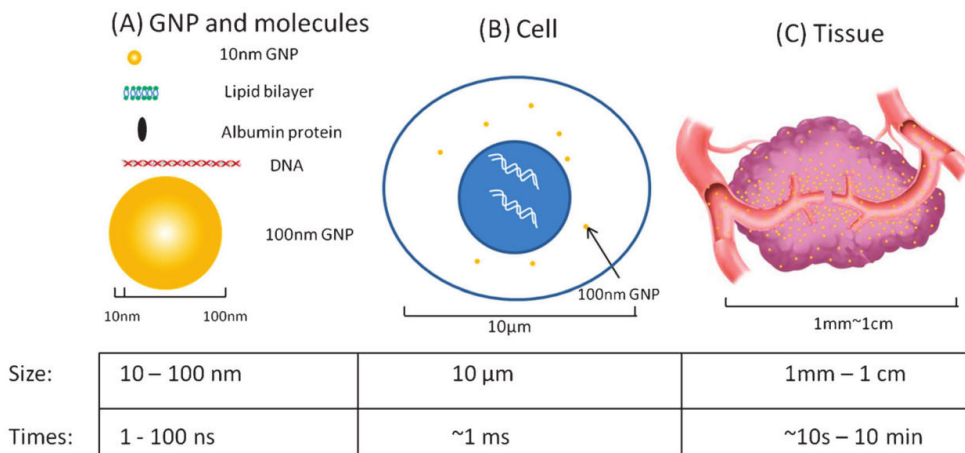
- **absorption par résonance plasmon de surface** : comme nous l'avons présenté dans la partie d'introduction à la plasmonique, il est possible d'exciter une résonance plasmon de surface en connaissant la géométrie et le milieu environnant de la nanoparticule. L'absorption d'énergie est exaltée dans le métal. Nous définissons la section efficace d'absorption  $C_{\text{abs}}(\omega)$  d'une onde électromagnétique comme le rapport entre la puissance absorbée par la nanoparticule  $P_{\text{abs}}(\omega)$  et la densité de puissance incidente  $I_{\text{inc}}(\omega)$  :

$$C_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}. \quad (5.1)$$

Nous supposerons, dans la suite, cette étape comme instantanée en comparaison des autres mécanismes de transfert d'énergie. Nous considérons, de plus, la nanoparticule très petite devant la longueur d'onde de l'onde électromagnétique et donc l'absorption uniforme au sein du métal.

- **interactions électron-électron** : ce phénomène d'absorption met la nanoparticule hors équilibre, les électrons étant dans un état excité. Ils vont retourner vers un nouvel état d'équilibre avec un temps caractéristique de l'ordre de la centaine de femtosecondes.
- **interactions électron-phonon** : la nouvelle distribution des électrons est à une température  $T_e$  plus élevée que celle des phonons  $T_p$ . Nous avons vu dans le chapitre précédent que les électrons et les noyaux atomiques interagissent par interaction électrostatique. Il existe donc un temps caractéristique de l'échange d'énergie entre électrons et phonons. Il est de l'ordre de la picoseconde.
- **interactions phonon-phonon** : la nanoparticule possède à présent une température plus élevée que celle du milieu environnant. L'énergie va donc être transférée de la nanoparticule vers ce dernier, ce qui met en jeu le transfert de chaleur à travers une interface solide-liquide. La résistance thermique dite de Kapitza entre ces deux systèmes implique la présence d'une différence de température à l'interface. En effet, les phonons ne peuvent pas être transmis parfaitement à cette séparation. Ainsi, l'énergie thermique va se diffuser dans le milieu environnant et faire augmenter sa température.

Il s'agit là du phénomène d'hyperthermie photoinduite. Il est possible grâce à ces particules plasmoniques d'augmenter très localement la température du milieu environnant. Il existe de nombreux degrés de liberté sur lesquels nous pouvons jouer afin de contrôler la température que nous souhaitons imposer aux cellules cancéreuses. Parmi eux, la géométrie de la nanoparticule et les paramètres du laser sont les plus importants.



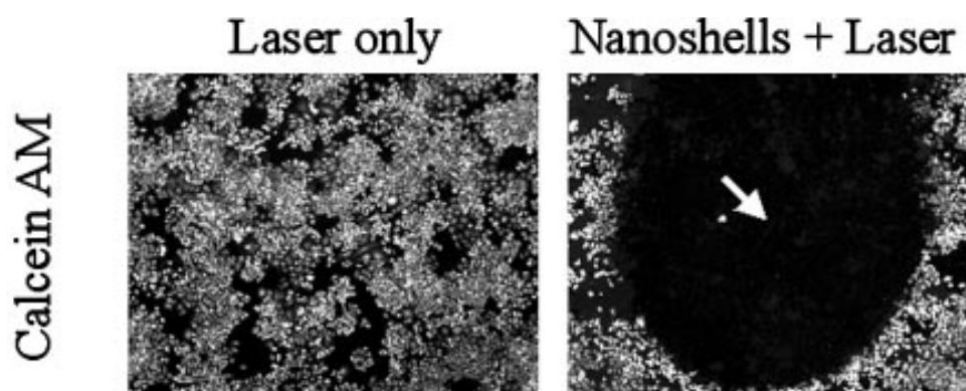
**Figure 5.2** – Temps et longueur caractéristiques de thermalisation pour différents systèmes (extrait de la référence [186]). (a) Pour les nanoparticules et les molécules. (b) Pour une cellule. (c) Pour une tumeur.

Il est également important de connaître les échelles de temps et de longueur

caractéristiques pour la thermalisation du système d'intérêt. En effet, il ne suffit pas que le gradient de température atteigne une cellule cancéreuse mais il faut que sa température puisse être modifiée de façon notable. La figure 5.2 donne ces échelles pour trois objets différents. Une nanoseconde est suffisante pour mettre à l'équilibre une nanoparticule individuelle de 10 nm de diamètre et 100 ns si sa taille est de 100 nm. Ceci permet la dénaturation des protéines ou d'effectuer des transitions de phase au milieu environnant, par exemple à une membrane cellulaire. Une cellule a une taille caractéristique de 10  $\mu\text{m}$  et possède un temps caractéristique de mise à l'équilibre thermique de l'ordre de la milliseconde. À une échelle encore plus grande, une tumeur mesure plusieurs centimètres et 10 minutes sont nécessaires pour la chauffer uniformément. Ces ordres de grandeur nous seront d'une grande utilité pour fixer des objectifs raisonnables pour ce projet.

L'élévation locale et rapide de température de la nanoparticule va finalement déclencher plusieurs réponses de la part du système en fonction de l'énergie injectée. Ces réactions sont résumées dans la synthèse de Qin et Bischof [186]. Parmi elles, il a été observé des changements de phase de polymères à proximité du métal, la génération d'ondes acoustiques due à l'expansion thermique rapide de la nanoparticule, la vaporisation de l'eau et la fusion voire la vaporisation de la nanoparticule. Elles correspondent aux réponses physiques du système. Le milieu biologique peut aussi être modifié par cette excitation thermique. La membrane cellulaire peut fondre, l'ADN peut être aussi dénaturé, ce qui va perturber le fonctionnement de la cellule cancéreuse. Ce changement de température va également déclencher la libération de médicaments greffés à la nanoparticule.

Pour terminer cette introduction, nous avons voulu montrer l'efficacité de la méthode. La figure 5.3 montre l'effet de la présence de nanoparticules lorsque des cellules sont éclairées par un laser continu [84]. Ces images sont obtenues à



**Figure 5.3** – Cellules éclairées par un laser continu avec et sans laser observées par fluorescence (extrait de la référence [84]).

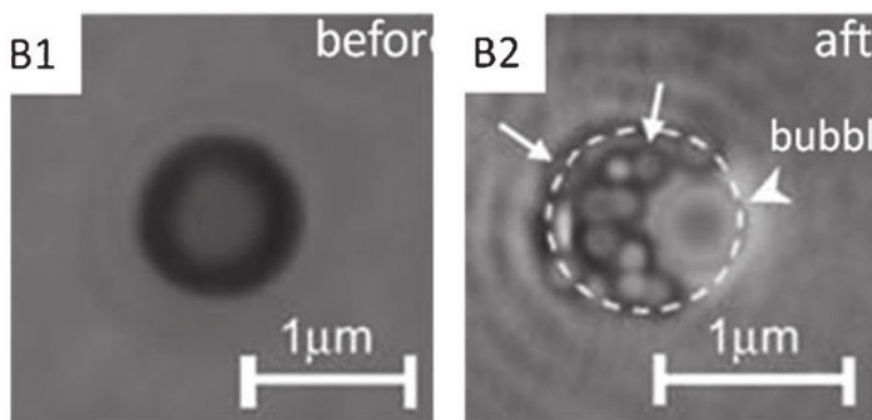
partir de la fluorescence de la calcéine AM. Ces molécules émettent un signal de

fluorescence lorsqu'elles sont présentes dans une cellule et n'émettent plus de signal lorsque la cellule est morte. Lorsque les cellules sans nanoparticule sont éclairées par un laser, le signal de fluorescence est uniforme : les cellules ne sont pas détruites par l'excitation optique. En présence de nanoparticules, il n'y a plus de signal de fluorescence là où le laser éclairait le système. L'élévation de température a bien permis de tuer les cellules illuminées par un laser.

De nombreux essais cliniques ont été réalisés et sont résumés dans la synthèse de Qin et Bischof [186]. Maintenant que nous avons mis en évidence les principaux phénomènes physiques de l'hyperthermie photoinduite, nous allons présenter les objectifs de l'étude que nous avons menée.

### 5.1.2 Objectifs et présentation de la méthode envisagée

Devant les nombreux phénomènes physiques présents dans l'hyperthermie photoinduite, nous nous sommes intéressés à la génération de bulles à la suite de la vaporisation de l'eau autour de la nanoparticule d'or. Ce mécanisme est avancé comme l'un des phénomènes qui mène à la destruction des membranes cellulaires. Le métal utilisé sera évidemment de l'or et le milieu environnant de l'eau. La présence de microbulles a déjà été observée [185] aux alentours de nanoparticules d'or comme cela est présenté sur la figure 5.4. Malgré ces observations



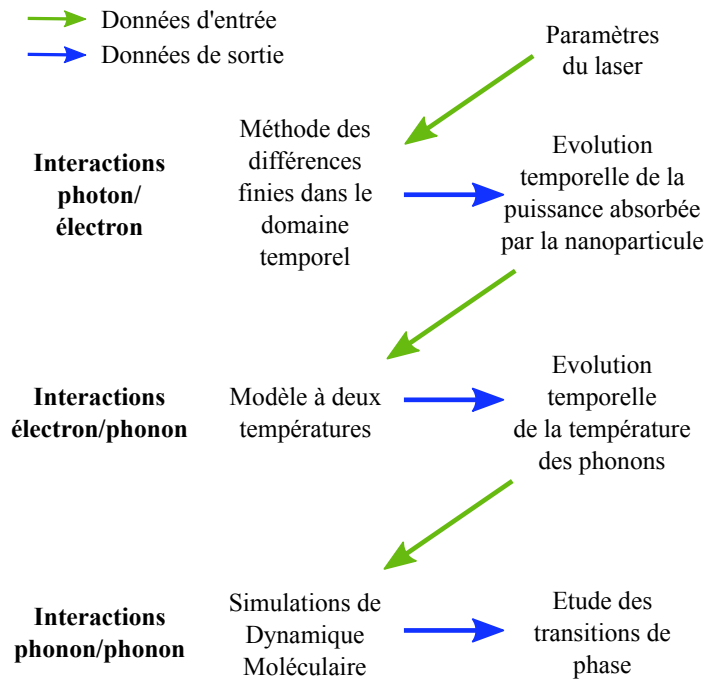
**Figure 5.4** – Microbulles à la surface d'une nanoparticule d'or (extrait de la référence [185]).

expérimentales, de nombreux débats subsistent sur les raisons physiques de leur présence à ces échelles, notamment dans les simulations numériques. Jusqu'à présent, deux types d'étude numérique ont été majoritairement menés dans la littérature. Le premier traite rigoureusement le modèle électromagnétique et utilise un modèle à deux températures pour connaître l'évolution de la température de la nanoparticule et du milieu. Il est cependant délicat de traiter les problèmes de changement de phase vu le nombre de paramètres influençant cette transition. De plus, les géométries considérées sont souvent sphériques.

Le second type d'études est basé sur la Dynamique Moléculaire qui permet de visualiser l'évolution structurale du système et de sa température. Cette méthode possède également l'avantage d'inclure explicitement une résistance d'interface entre l'eau et l'or et de simuler la distribution de température de chaque côté de l'interface. Ces études ne prennent pas en compte le problème électromagnétique et simulent l'absorption de l'énergie électromagnétique comme une source chaude continue.

L'objectif de ce projet est donc de traiter rigoureusement le problème électromagnétique par différences finies dans le domaine temporel et de le coupler à des simulations de Dynamique Moléculaire pour traiter les phénomènes thermiques. Ainsi, nous pourrions simuler une géométrie quelconque pour la nanoparticule et analyser la réponse du système à une excitation électromagnétique quelconque. Devant les contraintes de temps que nous possédions, nous ne présenterons dans ce manuscrit qu'un cas simplifié de cet objectif. Il s'agit d'étudier la réponse thermique d'une nanosphère d'or dans le vide soumise à une illumination laser femtoseconde sous la forme d'un paquet d'onde gaussien.

Afin de réaliser ce projet, nous avons divisé l'étude en trois parties que nous avons schématisées sur la figure 5.5. En résumé, nous définissons au préalable



**Figure 5.5** – Méthodes numériques utilisées pour simuler les interactions photon-électron, électron-phonon et phonon-phonon avec les données d'entrée et de sortie pour chaque modèle.

la géométrie de la nanoparticule, ses propriétés diélectriques et les paramètres pour l'onde électromagnétique. Nous réalisons des simulations par différences

finies dans le domaine temporel afin de résoudre les équations de Maxwell et en déduire l'évolution temporelle de la puissance absorbée par la nanoparticule. Cette puissance est ensuite injectée dans un modèle à deux températures qui permet d'avoir le profil de température des électrons et des phonons dans la nanoparticule. L'évolution de la température du cristal est finalement insérée dans les simulations de Dynamique Moléculaire afin d'étudier les transitions de phase de la nanoparticule.

Cette étude préliminaire a permis de développer tous les modèles nécessaires à l'étude à venir de la génération de bulle par les nanoparticules lorsqu'elles sont éclairées par un laser.

## 5.2 Puissance électromagnétique absorbée

La première étape de notre projet est donc de calculer la puissance absorbée par une nanoparticule d'or illuminée par un laser. Comme nous l'avons souligné précédemment, nous souhaitons pouvoir réaliser ce calcul sur une géométrie quelconque, ce qui nous limite aux méthodes numériques. Il existe différents types de simulations numériques pour intégrer numériquement les équations de Maxwell. Dans notre cas, la méthode des différences finies dans le domaine temporel est parfaitement adaptée au calcul de la puissance absorbée par la nanoparticule. Nous allons donc présenter cette méthode numérique dans cette première partie.

### 5.2.1 Présentation de la méthode des différences finies dans le domaine temporel

La méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) fait partie d'une grande variété de techniques développées pour les intégrations spatiale et temporelle des équations de Maxwell présentées dans la partie d'introduction de cette partie.

Son principe repose sur l'utilisation des différences finies pour estimer les dérivées spatiales et temporelles des équations de Maxwell. Nous reprenons les équations faisant apparaître les dérivées temporelles des champs d'induction électrique et magnétique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= -\nabla \times \vec{E} \\ \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= \nabla \times \vec{H} - \sigma \vec{D} - \vec{j}_{\text{source}}, \end{aligned} \quad (5.2)$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique du matériau et  $\vec{j}_{\text{source}}$  une source de champ électrique. Nous obtenons, à partir des équations constitutives et l'hypothèse d'un matériau non magnétique, les relations liant les champs électrique et mag-

nétique :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \vec{E} \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= \frac{1}{\epsilon} \nabla \times \vec{H} - \sigma \vec{E} - \frac{1}{\epsilon} \vec{j}_{\text{source}},\end{aligned}\quad (5.3)$$

La résolution des équations de Maxwell est basée sur la création d'un maillage parallélépipédique dans le cas des différences finies dans le domaine temporel. Ce maillage a pour résolution spatiale  $\delta x$ ,  $\delta y$  et  $\delta z$  pour chaque direction de l'espace. La position de chaque maille est indexée par un triplet de nombres entiers  $(i, j, k)$ . L'évolution temporelle est également discrétisée avec une résolution  $\delta t$  et est indexée par un nombre entier noté  $n$ . Ainsi, la valeur de chaque composante des champs  $A(i\delta x, j\delta y, k\delta z, n\delta t)$ , avec  $A \in \{E_x, E_y, E_z, B_x, B_y, B_z\}$  est notée  $A_{i,j,k}^n$ .

Yee [254] fut le premier à intégrer numériquement ces équations dans le cadre des différences finies. La figure 5.6 représente une maille de Yee. La première

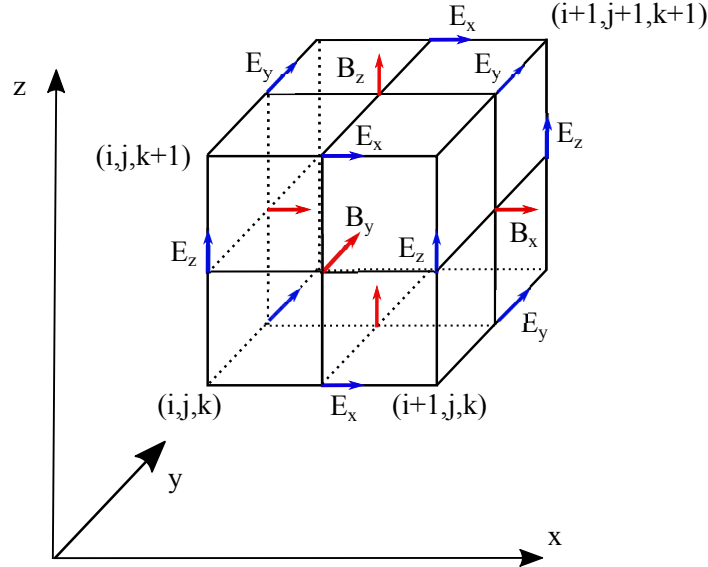


Figure 5.6 – Représentation schématique du maillage de Yee.

caractéristique de ce maillage est de ne pas évaluer au même noeud les champs électriques et magnétiques. Ceci permet de calculer les dérivées partielles de chacune des composantes des champs. Par exemple,

$$\frac{\partial E_x}{\partial x}(i\delta x, j\delta y, k\delta z, n\delta t) = \frac{E_{x_{i+1/2,j,k}}^n - E_{x_{i-1/2,j,k}}^n}{\delta x}. \quad (5.4)$$

Pour comprendre l'intérêt de ce maillage, évaluons la première équation de l'évolution temporelle du champ magnétique dans la direction  $x$  :

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right). \quad (5.5)$$



La dérivée du champ électrique est nécessaire au calcul de l'évolution temporelle du champ magnétique. En utilisant le maillage de Yee, l'équation 5.5 devient :

$$H_{x,i,j,k}^{n+1/2} = H_{x,i,j,k}^{n-1/2} - \frac{\delta t}{\mu_0} \left( \frac{E_{y,i,j,k+1/2}^n - E_{y,i,j,k-1/2}^n}{\delta z} - \frac{E_{z,i,j+1/2,k}^n - E_{z,i,j-1/2,k}^n}{\delta y} \right). \quad (5.6)$$

Le champ magnétique est évalué à chaque pas de temps  $n + 1/2$ , décalé de  $\delta t/2$  comparé à celle du champ électrique. En effet, seule la donnée du champ électrique et du champ magnétique au pas de temps précédent est nécessaire au calcul du pas de temps suivant. La même méthode est effectuée pour l'intégration temporelle du champ électrique.

Afin de s'assurer de la stabilité du schéma numérique, il faut que le pas de temps  $\delta t$  soit suffisamment petit :

$$c\delta t < \frac{n_{\min}}{\sqrt{\left(\frac{1}{\delta x}\right)^2 + \left(\frac{1}{\delta y}\right)^2 + \left(\frac{1}{\delta z}\right)^2}}, \quad (5.7)$$

où  $n_{\min}$  correspondant à l'indice optique minimale dans le système. Ainsi, le champ électromagnétique ne peut parcourir plus d'une maille en un pas de temps, ce qui semble être une hypothèse raisonnable pour assurer une bonne propagation des ondes dans des milieux hétérogènes.

Ce maillage parallélépipédique n'est géométriquement pas adapté aux interfaces courbées, comme dans le cas d'une nanoparticule. En effet, la sphère va être construite à partir de pavés, lui donnant un aspect en "marches d'escalier". L'une des solutions développées pour éviter ce problème est d'effectuer une moyenne pour chaque maille de la permittivité diélectrique des différents matériaux partageant cette cellule.

Le lecteur souhaitant plus de détails sur cette méthode numérique pourra se tourner vers le livre de Taflov et al. [213]. Nous avons utilisé le logiciel libre MEEP (MIT Electromagnetic Equation Propagation) développé par le Massachusetts Institute of Technology pour nos simulations de différences finies dans le domaine temporel. Nous allons maintenant présenter les propriétés diélectriques que nous avons choisies pour les nanoparticules d'or.

## 5.2.2 Modélisation des propriétés optiques de la nanoparticule d'or

### 5.2.2.1 Présentation des modèles de permittivité diélectrique

Nous avons vu dans la section II comment modéliser les propriétés optiques des métaux. Ces modèles sont basés sur le modèle de Drude et de Lorentz pour prendre en compte respectivement le comportement quasi libre des électrons de conduction et les transitions interbandes. Il existe différentes modélisations de la permittivité diélectrique d'un matériau massif d'or. Nous en présenterons

deux dans ce manuscrit. Nous exprimons la permittivité diélectrique  $\epsilon(\omega)$  de la façon suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p \sigma_p}{\omega^2 + i\omega\gamma_p} + \sum_k \frac{\sigma_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k}, \quad (5.8)$$

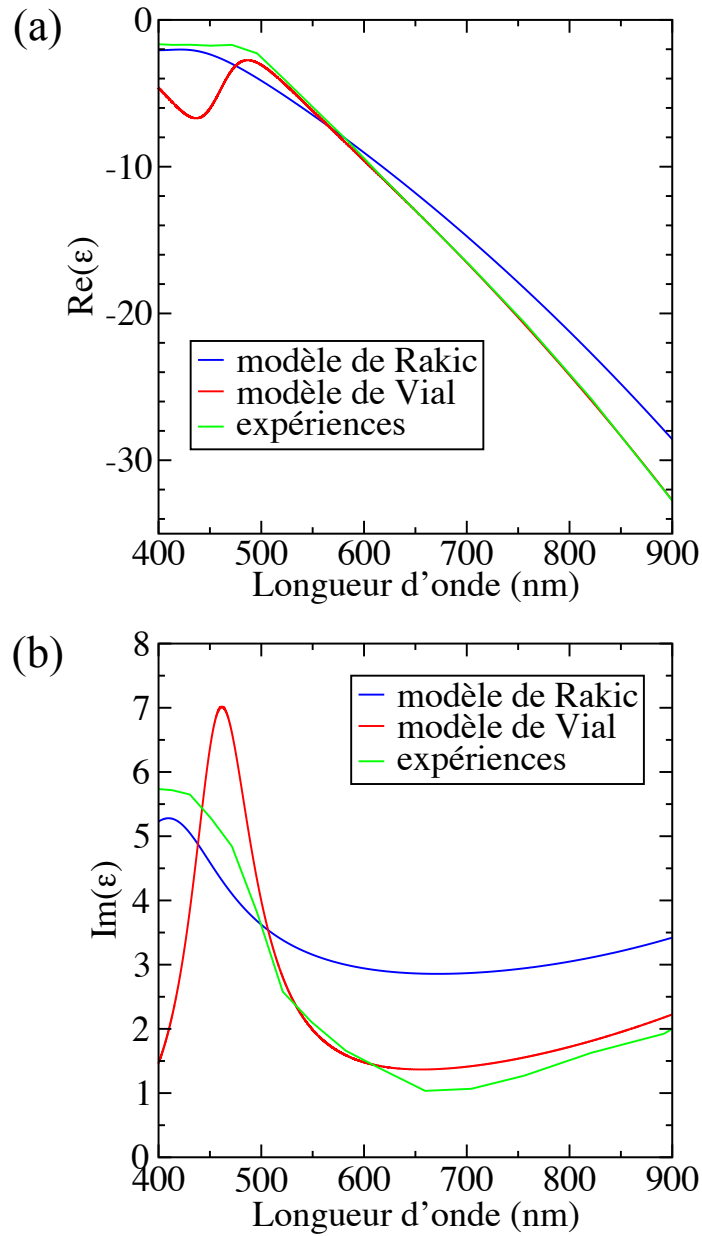
où l'indice  $p$  dénote le modèle de Drude et la somme est effectuée sur l'ensemble des transitions interbandes considérées.

Rakic *et al.* [188] ont modélisé la permittivité diélectrique de l'or jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Vial *et al.* [234] se sont concentrés sur la partie visible entre 500 nm et 1000 nm. Le tableau 5.1 résume les paramètres utilisés pour chacun de ces modèles. Nous nous intéresserons à la gamme de

	Modèle de Rakic	Modèle de Vial
$\epsilon_{\infty}$	1	5,9673
$\omega_p$ (THz)	1904,7	2113,6
$\gamma_p$ (THz)	12,82	15,92
$\sigma_p$	1	1
$\omega_1$ (THz)	100,42	650,07
$\gamma_1$ (THz)	58,31	104,86
$\sigma_1$	11,363	1,09
$\omega_2$ (THz)	200,83	-
$\gamma_2$ (THz)	83,478	-
$\sigma_2$	1,1836	-
$\omega_3$ (THz)	718,41	-
$\gamma_3$ (THz)	210,51	-
$\sigma_3$	0,65677	-
$\omega_4$ (THz)	1041,42	-
$\gamma_4$ (THz)	603,45	-
$\sigma_4$	2,6455	-
$\omega_5$ (THz)	3222,9	-
$\gamma_5$ (THz)	535,71	-
$\sigma_5$	2,0148	-

**Table 5.1** – Paramètres pour la permittivité diélectrique du cristal massif d'or.

longueurs d'onde comprise aux alentours du visible. La figure 5.7.a. compare les parties réelles de la permittivité diélectrique de ces deux modèles numériques avec les mesures expérimentales de Johnson et Christy [101]. Le modèle de Vial est plus proche des valeurs expérimentales que le modèle de Rakic. Ceci se comprend aisément par le fait que Vial a adapté la permittivité précisément sur cette gamme de fréquences, contrairement à Rakic qui la modélise sur une plus grande gamme de longueurs d'onde. Nous observons d'ailleurs que le modèle de Vial commence à faire défaut pour des longueurs d'onde inférieures à 500



**Figure 5.7** – (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la permittivité diélectrique de l'or avec le modèle de Rakic et al. [188], de Vial et al. [234] et les mesures de Johnson et Christy [101].

nm. La figure 5.8.b. compare la partie imaginaire de la permittivité diélectrique des modèles avec les valeurs expérimentales. À nouveau, le modèle de Vial semble plus adapté que celui de Rakic pour simuler l'absorption d'ondes électromagnétiques dans un cristal d'or.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre d'introduction à la plasmonique, ces modèles ont été construits pour des cristaux massifs. Lorsque la taille du système devient plus petite que le libre parcours moyen des électrons libres, il faut modifier les permittivités diélectriques pour prendre en compte les collisions avec les interfaces. Dans l'étude préliminaire qui va suivre, la taille de la particule sera de 4 nm pour des raisons de temps de calcul. Nous devrions prendre en compte la modification de permittivité diélectrique. Cependant, l'objectif final de notre travail est de simuler des particules possédant une taille de l'ordre de 10 nm, pour lesquelles ces corrections sont donc négligeables. Nous sommes donc conscients que les résultats de cette étude préliminaire peuvent être améliorés en incluant l'effet de la taille de la nanoparticule sur la permittivité diélectrique.

### 5.2.2.2 Choix du modèle de permittivité diélectrique avec la théorie de Mie

D'après les comparaisons avec les mesures expérimentales, le modèle de Vial semble plus adapté à notre étude que celui de Rakic. Afin d'en être sûrs, nous allons comparer les sections efficaces d'absorption d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre avec ces deux modèles et les données expérimentales.

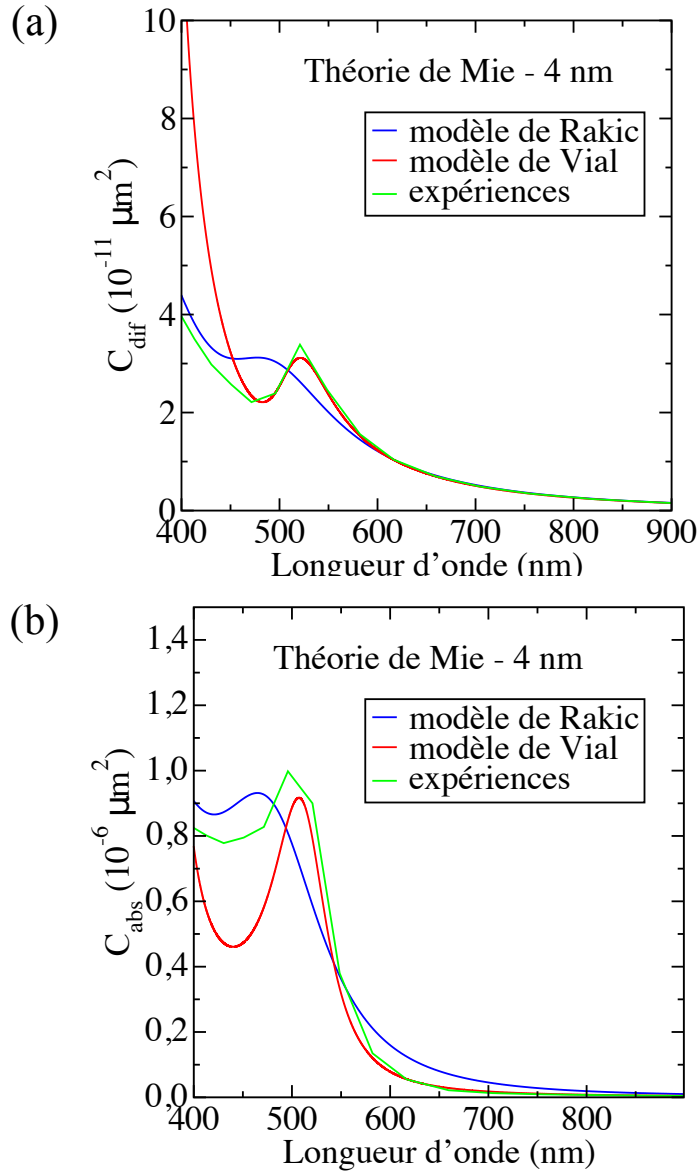
Les nanoparticules ayant une géométrie simple, nous avons calculé les sections efficaces d'absorption avec la théorie de Mie pour chacune des permittivités. Pour rappel, la section efficace d'absorption  $C_{\text{abs}}(\omega)$  est définie comme le rapport entre la puissance absorbée par la nanoparticule  $P_{\text{abs}}(\omega)$  et l'intensité du champ incident  $I_{\text{inc}}(\omega)$  :

$$C_{\text{abs}}(\omega) = \frac{P_{\text{abs}}(\omega)}{I_{\text{inc}}(\omega)}. \quad (5.9)$$

Elle s'exprime donc en  $\text{m}^2$ .

La théorie de Mie permet de calculer les sections efficaces de diffusion et d'absorption d'une particule sphérique de rayon  $R$ , soumise à un champ électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ , dans un milieu diélectrique d'indice optique  $n_m = 1$  dans notre cas. La résolution des équations se base sur les harmoniques sphériques vectorielles qui forment une base de solutions à ce problème. Les champs diffusé et absorbé s'expriment donc comme une combinaison de ces modes. Il est possible de calculer les sections efficaces de diffusion et d'extinction à partir des coefficients de la combinaison linéaire. Un développement de ces calculs est présenté dans le livre de Bohren et Huffman [20].

Nous avons implémenté un algorithme pour évaluer les sections efficaces d'absorption pour les modèles de Rakic, Vial et les résultats expérimentaux de Johnson et Christy avec la théorie de Mie. Les données d'entrée sont le rayon  $R$  de la particule, la longueur d'onde, l'indice optique du milieu extérieur et l'indice optique (lié à la permittivité diélectrique) de la particule. La figure 5.8.a. compare les sections efficaces de diffusion de chacune de ces permittivités en fonction de la longueur d'onde de l'onde incidente. Les valeurs obtenues sont



**Figure 5.8** – (a) Sections efficaces de diffusion, (b) d'absorption d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre calculées avec la théorie de Mie à partir du modèle de Rakic et al. [188], de Vial et al. [234] et des mesures de Johnson et Christy [101].

très faibles, de l'ordre de la surface apparente de la nanoparticule. La section efficace de diffusion évolue en  $R^6$ , avec  $R$  le rayon de la particule. Ainsi, pour des petites particules, la diffusion de la lumière est un phénomène négligeable. Comme nous avons commencé à le voir dans la section précédente, le modèle de Vial modélise le mieux la section efficace de l'or. La figure 5.8 fait la même comparaison pour la section efficace d'absorption. Les valeurs obtenues sont,

cette fois-ci, supérieures à la surface apparente. Ceci vient de la résonance de plasmon de surface dans les particules, comme nous l'avons vu dans la partie d'introduction à la plasmonique. La section efficace d'absorption avec le modèle de Vial est proche de la valeur expérimentale de 500 nm à 900 nm, alors que le modèle de Rakic est plus adapté aux longueurs d'onde inférieures à 500 nm. La résonance de la nanoparticule de 4 nm de diamètre est située aux alentours de 500 nm. Nous resterons donc dans la suite de cette étude avec une longueur d'onde moyenne de 500 nm pour le laser et le modèle de Vial pour modéliser les propriétés optiques de la nanoparticule d'or.

### 5.2.3 Calcul de la section efficace d'absorption par la méthode des différences finies dans le domaine temporel

Nous allons maintenant calculer la section efficace d'absorption de cette nanoparticule par la méthode des différences finies dans le domaine temporel. Cette partie servira à valider ces calculs en les comparant à la section efficace obtenue avec la théorie de Mie.

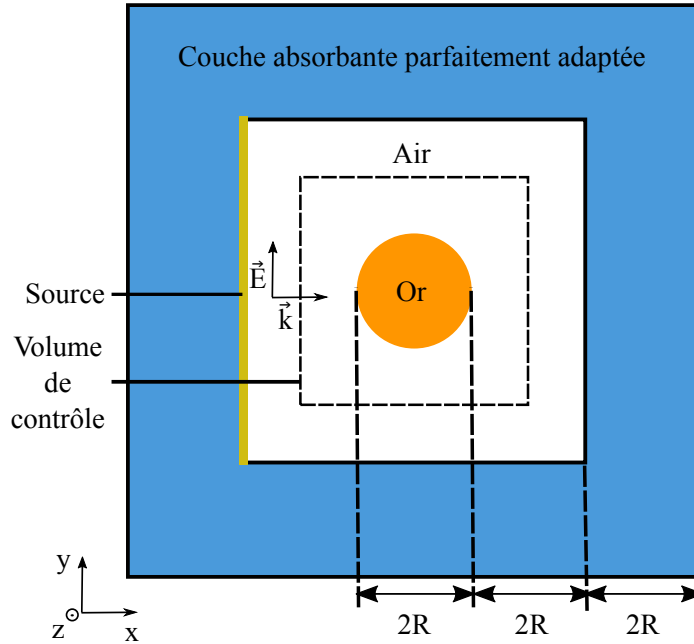
#### 5.2.3.1 Description de la simulation de différences finies dans le domaine temporel

Nous simulons une cavité de vide tridimensionnelle dans laquelle se trouve une nanoparticule d'or de rayon  $R$ . Ses propriétés optiques sont données par le modèle de Vial. Nous ferons l'hypothèse qu'elles ne dépendent pas de la température de la nanoparticule car l'absorption de l'énergie électromagnétique par les électrons est très rapide devant l'augmentation de la température du système, comme cela est précisé sur la figure 5.1. La figure 5.9 donne une représentation schématique de la configuration simulée. Il s'agit d'une section transverse de la cavité. Une couche absorbante parfaitement adaptée est déployée sur chacune des faces du cube représentant la boîte de simulation. Son épaisseur est égale au rayon de la nanoparticule. Cette couche permet une absorption parfaite des ondes électromagnétiques incidentes avec un coefficient de réflexion proche de zéro.

Une source est placée dans le plan  $(Oyz)$  afin de générer un champ électrique polarisé selon la direction  $y$ . Une onde plane va se déplacer dans la direction  $x$ . La source émet un paquet d'onde gaussien de longueur d'onde moyenne de 500 nm dont la durée peut être choisie selon les besoins de la simulation.

Nous construisons un volume de contrôle qui nous sera utile pour effectuer des bilans de conservation de puissance dont les arêtes ont une taille de  $4R$ .

Le dernier paramètre important est la résolution spatiale et temporelle de la simulation. Elles sont liées l'une à l'autre par le critère présenté précédemment pour la stabilité du schéma numérique. Ici, le pas de temps est directement calculé à partir de la résolution spatiale du maillage et est proportionnel à ce dernier. Nous avons choisi une boîte cubique, donc  $\delta x = \delta y = \delta z$ .  $\delta t$  est



**Figure 5.9** – Section transverse de la configuration tridimensionnelle simulée par la méthode des différences finies dans le domaine temporel.

défini par  $\delta t = c\delta x/2$ . Ainsi, le temps total de la simulation varie comme la résolution spatiale à la puissance 4 (en trois dimensions). Multiplier par exemple par deux la résolution spatiale multiplie le temps de simulation par 16, ce qui limite grandement la résolution spatiale accessible avec nos capacités de calcul. Nous avons choisi un compromis avec  $\delta x = 0,2 \text{ \AA}$  et donc  $\delta t = 3.33 \cdot 10^{-4} \text{ fs}$ .

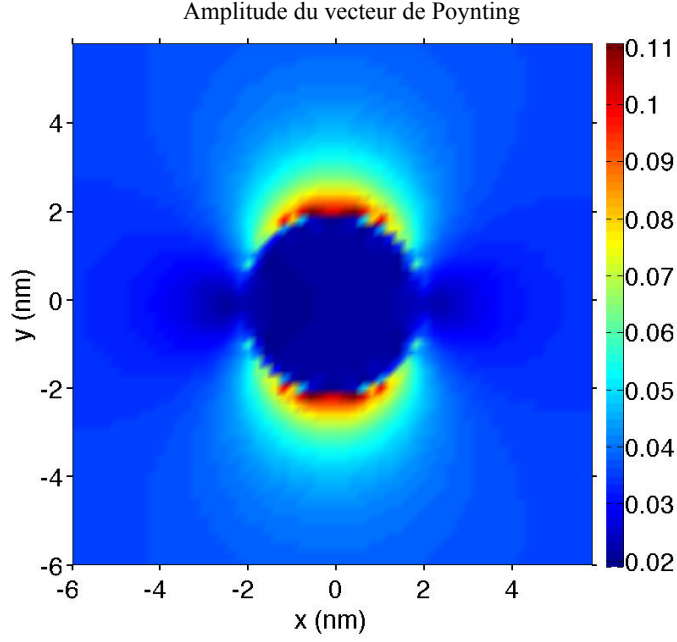
Afin d'illustrer nos propos, la figure 5.10 montre l'évolution spatiale de la moyenne temporelle de l'amplitude du vecteur de Poynting pour un paquet d'onde gaussien de 100 fs de durée. Il s'agit d'une coupe transversale passant par le centre de la nanoparticule. Nous retrouvons les deux lobes de diffusion caractéristiques d'un rayonnement dipolaire.

Nous allons maintenant passer au calcul de la section efficace d'absorption par différences finies dans le domaine temporel.

### 5.2.3.2 Validation des simulations par différences finies dans le domaine temporel

La section efficace d'absorption peut être évaluée à partir des simulations par différences finies dans le domaine temporel. Il faut pour cela calculer la puissance absorbée par la nanoparticule pour chaque longueur d'onde du champ incident et l'intensité incidente.

Rappelons tout d'abord l'équation de conservation d'énergie électromagnétique



**Figure 5.10** – Amplitude moyenne du vecteur de Poynting autour d’une nanoparticule de 4 nm de diamètre éclairée par un paquet d’onde gaussien de 100 fs.

:

$$\frac{\partial e}{\partial t}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}(\vec{r}, t) = p_{\text{abs}}(\vec{r}, t). \quad (5.10)$$

Dans cette équation,  $e(t)$  représente la densité volumique d’énergie électromagnétique à l’instant  $t$  et à la position  $\vec{r}$  et est définie par :

$$e(t) = \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} \vec{H}(\vec{r}, t) \cdot \vec{B}(\vec{r}, t). \quad (5.11)$$

Le vecteur  $\vec{\Pi}(\vec{r}, t)$  est le vecteur de Poynting et décrit l’amplitude et la direction de la densité de courant électromagnétique. Il s’exprime dans le domaine temporel comme le produit vectoriel entre le champ électrique et le champ magnétique :

$$\vec{\Pi}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left( \vec{E}(\vec{r}, t) \right) \wedge \text{Re} \left( \vec{H}(\vec{r}, t) \right). \quad (5.12)$$

Le dernier terme de l’équation de conservation de l’énergie est la densité volumique de puissance absorbée par le milieu  $p_{\text{abs}}(\vec{r}, t)$ , correspondant à l’effet Joule.

Nous souhaitons calculer le spectre de la section efficace. Il nous faut donc travailler avec la transformée de Fourier temporelle des champs électrique  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$



et magnétique  $\vec{H}(\vec{r}, \omega)$  :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt \\ \vec{H}(\vec{r}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \vec{H}(\vec{r}, t) e^{i\omega t} dt.\end{aligned}\quad (5.13)$$

Le vecteur de Poynting  $\vec{\Pi}(\vec{r}, \omega)$  est défini pour chaque fréquence comme :

$$\vec{\Pi}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2} \text{Re} \left( \vec{E}(\vec{r}, \omega) \wedge \vec{H}^*(\vec{r}, \omega) \right). \quad (5.14)$$

Nous avons vu que la section d'absorption est définie comme le rapport entre la puissance absorbée par le système et l'intensité incidente. Nous calculons la puissance absorbée par la nanoparticule à partir du volume de contrôle schématisé sur la figure 5.12.  $P_{\text{abs}}(\omega)$  peut être obtenue en intégrant sur la surface définissant ce volume de contrôle le vecteur de Poynting :

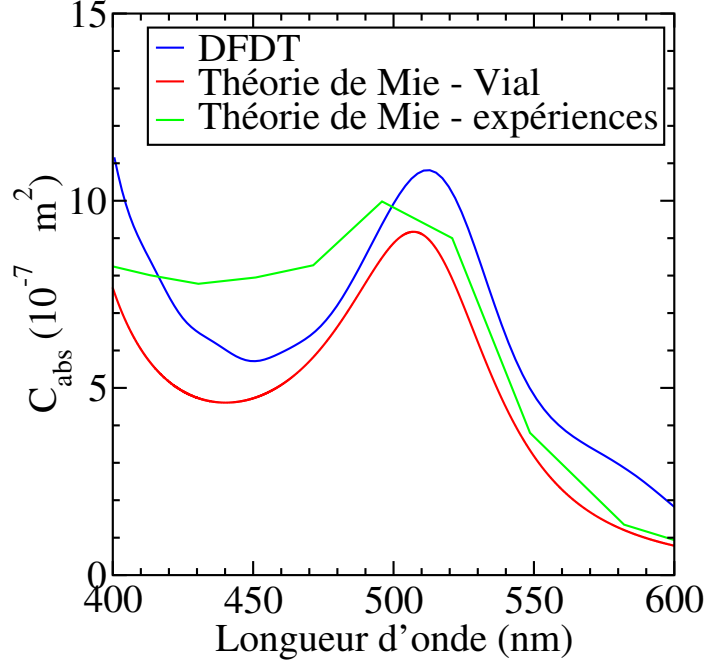
$$P_{\text{abs}}(\omega) = \oint_S \vec{\Pi}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{n} dS \quad (5.15)$$

L'intensité incidente  $P_{\text{inc}}(\omega)$  est calculée en intégrant sur une face parallèle à la source le vecteur de Poynting pour chaque fréquence dans la configuration où il n'y a pas de nanoparticule dans la boîte de simulation et en la normalisant par la surface d'intégration. La figure 5.11 compare les sections efficaces d'absorption obtenues par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (DFDT) avec celles calculées par la théorie de Mie pour une nanoparticule de 4 nm. Les résultats obtenus par les simulations de différences finies sont semblables à ceux obtenus par la théorie de Mie. La section efficace reste tout de même surévaluée comparée à celle de la théorie de Mie. Ceci est dû à la résolution spatiale limitée que nous avons employée pour cette simulation. En effet, pour une même durée du paquet d'onde incident, le nombre de pas de temps à effectuer est plus important pour une nanoparticule de petite taille à cause de la réduction de  $\delta t$ . Nous avons vérifié que, pour une particule de 20 nm, nous arrivions à un accord parfait entre la section efficace obtenue par simulations de différences finies dans le domaine temporel et par la théorie de Mie.

Maintenant que nous nous sommes assurés du bon comportement de nos simulations, nous allons calculer la puissance absorbée par la nanoparticule.

#### 5.2.4 Puissance absorbée par la nanoparticule

Afin d'évaluer la puissance absorbée par la nanoparticule, nous considérons l'équation de la conservation de l'énergie électromagnétique (équation 5.10). Nous cherchons à calculer le membre de droite de cette équation. Pour estimer la puissance totale absorbée par la nanoparticule, nous intégrons l'équation 5.10



**Figure 5.11** – Sections efficaces d’absorption d’une nanoparticule d’or de 4 nm de diamètre calculées à partir des simulations de différences finies, de la théorie de Mie avec le modèle de Vial et al. [234] et des mesures expérimentales de Johnson et Christy [101].

sur un volume de contrôle  $V$  délimité par une surface fermée  $S$  :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V e(\vec{r}, t) d\vec{r} + \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi}(\vec{r}, t) d\vec{r} = \iiint_V p_{\text{abs}}(\vec{r}, t) d\vec{r}. \quad (5.16)$$

L’intégrale sur le volume du premier terme correspond à l’énergie électromagnétique contenue dans le volume  $V$ . Nous la notons  $E(t)$ . Le membre de droite donne la puissance absorbée dans le volume  $V$  et est noté  $P_{\text{abs}}(t)$ .

Le théorème de Green-Ostrogradski permet de réécrire l’équation précédente sous la forme :

$$P_{\text{abs}}(t) = \frac{\partial E}{\partial t}(t) + \oint_S \vec{\Pi}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}(\vec{r}) dS, \quad (5.17)$$

avec  $\vec{n}(\vec{r})$  le vecteur normal à la surface fermée  $S$  au point  $\vec{r}$ .  $P_{\text{abs}}(t)$  est négative lorsque la permittivité diélectrique du système possède une partie imaginaire et nulle sinon.

Le logiciel MEEP ne permet de calculer que des champs normalisés par leurs valeurs obtenues sans la nanoparticule. Ainsi, la puissance absorbée doit être normalisée par la puissance incidente. Nous devons donc définir la fraction d’énergie absorbée  $f_{\text{abs}}(t)$  par la nanoparticule à partir de la fluence du laser, correspondant à l’énergie du paquet d’onde gaussien par unité de surface.  $F$

s'exprime comme :

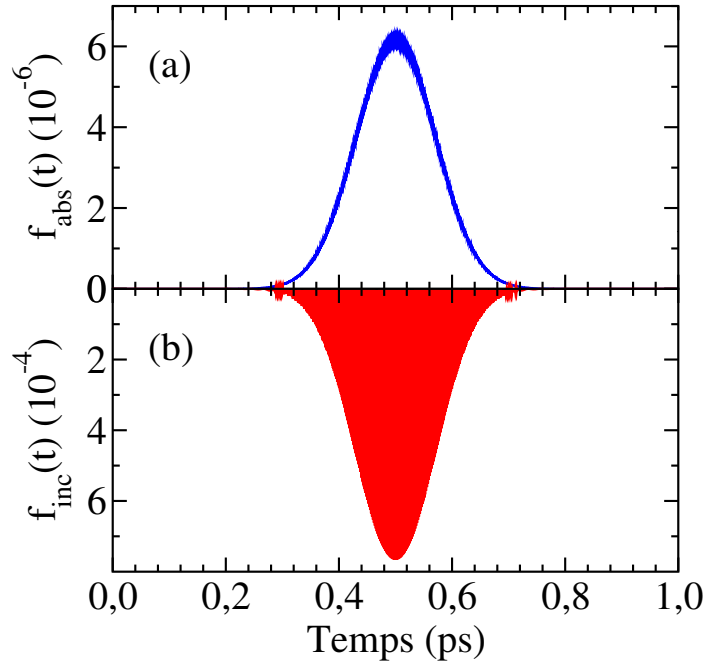
$$F = \int_0^{+\infty} P_{\text{inc}}(t) dt. \quad (5.18)$$

Finalement, la fraction d'énergie absorbée  $f_{\text{abs}}(t)$  par la nanoparticule s'écrit comme :

$$f_{\text{abs}}(t) = -\frac{P_{\text{abs}}(t)\delta t}{F}, \quad (5.19)$$

où  $\delta t$  est le pas de temps de la simulation et le signe moins est utilisé afin d'avoir une puissance absorbée positive.

La figure 5.12.a. donne l'évolution temporelle de  $f_{\text{abs}}(t)$  pour un paquet d'onde gaussien de 100 fs de durée. Son profil est très similaire à celui de l'énergie



**Figure 5.12** – (a) Évolution temporelle de la puissance absorbée par la nanoparticule normalisée par la puissance incidente totale. (b) Evolution temporelle de la puissance incidente instantanée normalisée par la puissance incidente totale.

incidente normalisée par la fluence du laser, notée  $f_{\text{inc}}(t)$  (figure 5.12.b.), c'est-à-dire un profil temporel gaussien. Ceci nous permet donc de calculer la fraction d'énergie absorbée par la nanoparticule au cours du temps à partir d'une fluence quelconque, en faisant l'hypothèse que la puissance absorbée est proportionnelle à la puissance incidente.

Maintenant que nous avons accès à la puissance absorbée par la nanoparticule au cours du temps, nous allons nous intéresser aux aspects thermiques résultants de ce transfert d'énergie.

## 5.3 Évolution de la température des phonons par un modèle à deux températures

Maintenant que les électrons de la nanoparticule ont été excités par une onde électromagnétique, le système électron-phonon n'est plus à l'équilibre. Un transfert d'énergie va apparaître afin de rétablir un état d'équilibre. Nous allons voir dans cette partie comment traiter cet échange d'énergie des électrons vers les phonons.

### 5.3.1 Mise en équation du problème

Les transferts d'énergie dans les nanoparticules d'or irradiées par un laser impliquent la présence de photons, d'électrons et de phonons dans le système. La complexité de ces interactions est telle qu'il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses pour aboutir à un système d'équations raisonnable.

Nous avons déjà traité la partie photon-électron grâce à l'utilisation de la méthode des différences finies dans le domaine temporel. Dans cette partie, nous nous plaçons du point de vue des électrons qui vont absorber une puissance électromagnétique au cours du temps et qui vont subir des collisions avec les autres électrons et les phonons. Nous allons présenter la méthode développée par Qiu et Tien [187] pour traiter cette situation hors équilibre entre électrons et phonons.

Les premières hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

1. les interactions électron-phonon sont les processus de collisions dominants ;
2. le flux d'énergie transporté par les phonons est négligeable devant celui des électrons ;
3. nous pouvons associer une température  $T_e$  aux électrons et  $T_p$  aux phonons.

La première hypothèse est vérifiée dans les cristaux d'or tant que les dimensions de la particule restent supérieures au libre parcours moyen des électrons. Ceci n'est pas le cas dans notre étude préliminaire où la taille de la nanoparticule est de 4 nm. Comme nous l'avons déjà souligné, cette étude sert de première étape afin de développer les outils numériques et non pas à obtenir des résultats optimaux. Nous utiliserons plus tard des particules d'une taille de 10 nm. La seconde hypothèse est valide dans l'or où le transport d'énergie par les phonons est négligeable devant celui des électrons [114]. La dernière hypothèse suppose l'existence d'une température  $T_e$  pour les électrons et une autre  $T_p$  pour les phonons. Ainsi, ces porteurs d'énergie sont proches d'un état d'équilibre.

Nous considérons la fonction de distribution des électrons et l'équation de Boltzmann régissant l'évolution temporelle de cette quantité. À l'équilibre, la fonction de distribution des électrons est la fonction de Fermi-Dirac à la température  $T_e$  et pour les phonons la distribution de Bose-Einstein à la température  $T_p$ . Les électrons peuvent émettre ou absorber des phonons lors des collisions.

La résolution de l'équation de Boltzmann est faite sous l'hypothèse du temps

de relaxation et d'une approche perturbative. Il est possible d'en déduire le flux d'énergie par les électrons : un comportement hyperbolique du transport d'énergie par les électrons dans les métaux. Le flux d'énergie  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$  s'exprime comme :

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) + \tau_f \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}(\vec{r}, t) + \kappa \vec{\nabla} T_e(\vec{r}, t) = 0, \quad (5.20)$$

avec  $\tau_f$  le temps de relaxation des électrons à la surface de Fermi (correspondant à l'énergie des électrons libres) et  $\kappa$  une conductivité thermique effective électronique dépendant de la température des électrons et des phonons.

Kaganov *et al.* [107] ont calculé la densité volumique d'énergie échangée entre les électrons et les phonons à partir des processus de collision. Ils ont abouti à l'expression suivante à partir d'un modèle de Debye pour les phonons et l'approximation des électrons libres :

$$q_{e/p}(t) = G(T_e(t) - T_p(t)), \quad (5.21)$$

avec  $G$  la constante de couplage entre les électrons et les phonons. Elle peut être considérée constante sur une large gamme de températures.

Les équations de conservation d'énergie pour le système électron-phonon s'écrivent de la façon suivante :

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t}(\vec{r}, t) &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{Q}(\vec{r}, t) - G(T_e(\vec{r}, t) - T_p(\vec{r}, t)) + P_{\text{abs}}(\vec{r}, t), \\ C_p(T_p) \frac{\partial T_p}{\partial t}(\vec{r}, t) &= G(T_e(\vec{r}, t) - T_p(\vec{r}, t)), \\ \vec{Q}(\vec{r}, t) &= -\tau_f \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t}(\vec{r}, t) - \kappa \vec{\nabla} T_e(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (5.22)$$

avec  $C_e$  la capacité calorifique volumique des électrons et  $C_p$  la capacité calorifique des phonons. Ce système d'équations correspond au modèle à deux températures hyperbolique développé par Qiu *et al.*.

Nous allons maintenant adapter ce système d'équations à notre étude. Nous considérons que la puissance absorbée est répartie uniformément dans la particule et ne dépend donc que du temps. En effet, la longueur de pénétration dans l'or est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [187], ce qui est grand devant la taille caractéristique du système. Les phénomènes de diffusion sont négligés compte tenu de la taille de la nanoparticule. Ainsi, les champs de température ne dépendent que du temps : il s'agit d'un problème à 0 dimension. Sous ces hypothèses, les équations 5.22 deviennent :

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t}(t) &= -G(T_e(t) - T_p(t)) + P_{\text{abs}}(t), \\ C_p(T_p) \frac{\partial T_p}{\partial t}(t) &= G(T_e(t) - T_p(t)). \end{aligned} \quad (5.23)$$

Ce système finalement simple d'équations régit l'évolution temporelle de la température des électrons et des phonons dans la nanoparticule lorsqu'elle est

dans le vide. Supposons un instant que la puissance absorbée est nulle et que les températures initiales des électrons et des phonons sont différentes. La différence de température  $\Delta T(t) = (T_e(t) - T_p(t))$  a donc une décroissance exponentielle correspondant à l'approche de l'équilibre thermique. La constante de temps de cette décroissance, notée  $\tau_{e/p}$ , correspond au temps caractéristique des interactions électron-phonon et s'exprime comme :

$$\tau_{e/p} = \frac{C_p C_e}{G(C_p + C_e)}. \quad (5.24)$$

Nous verrons dans la partie suivante la valeur de ce temps caractéristique. Mais nous allons tout d'abord introduire les modèles utilisés pour les propriétés thermiques et électroniques de l'or.

### 5.3.2 Modélisation des propriétés thermiques et électroniques de l'or

Afin de résoudre le modèle à deux températures, il faut modéliser les propriétés électroniques et thermiques de la nanoparticule d'or.

Commençons par la constante de couplage électron-phonon  $G$ . La valeur pour l'or a été mesurée à  $2,8 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$  [30]. Les calculs menés par Kaganov donnent une constante de couplage de  $2,6 \cdot 10^{16} \text{ W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ . Nous avons choisi cette constante dans nos simulations.

La température des électrons peut varier grandement dans les phénomènes impliquant l'absorption d'un rayonnement électromagnétique. Nous ne pouvons donc pas considérer la capacité calorifique volumique comme constante pour les applications visées. Le chapitre 6 détaille la dépendance de la capacité calorifique des phonons à la température. Rappelons qu'elle est définie pour les électrons comme la dérivée par rapport à la température de l'énergie totale des électrons :

$$C_e(T_e) = \rho_e \frac{\partial}{\partial T_e} \int_0^{+\infty} n_{FD}(T_e, E) g_e(E) (E - E_F) dE, \quad (5.25)$$

où la distribution de Fermi-Dirac  $n_{FD}(T_e, E)$  dépend de la température, contrairement à la densité d'états électronique  $g_e(E)$ .  $E_F$  est l'énergie de Fermi du métal, c'est-à-dire le niveau d'énergie occupé le plus haut à 0 K, et  $\rho_e$  la densité volumique électronique. La capacité calorifique des électrons libres est proportionnelle à  $T_e$  à basse température et domine la contribution des phonons. Elle converge vers la valeur classique  $3\rho k_B/2$  pour des températures supérieures à la température de Fermi du système (de l'ordre de 10 000 K pour l'or), avec  $\rho$  le nombre d'atomes de métal par unité de volume. Pour des températures modérées et élevées, la contribution des électrons devient négligeable devant celle des phonons, car la température de Debye est bien inférieure à la température de Fermi.

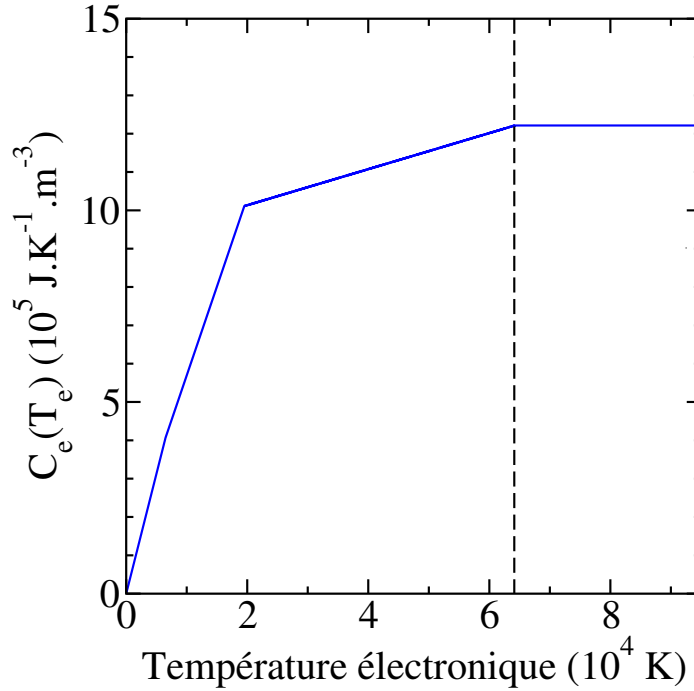
Nous avons choisi le modèle de [46] qui associe une fonction continue et linéaire par morceau à la capacité calorifique volumique. Son expression est la suivante :

$$C_e(T_e) = \begin{cases} B_e T_e, & \text{si } T_e < \frac{T_F}{\pi^2} \\ \frac{2}{3} B_e T_e + \frac{C'_e(T_e)}{3}, & \text{si } \frac{T_F}{\pi^2} \leq T_e < 3 \frac{T_F}{\pi^2} \\ \rho k_B + \frac{C'_e(T_e)}{3}, & \text{si } 3 \frac{T_F}{\pi^2} \leq T_e < T_F \\ \frac{3}{2} \rho k_B, & \text{si } T_e \geq T_F \end{cases} \quad (5.26)$$

où  $B_e$  et  $C'_e$  sont des constantes.  $C'_e$  assure la continuité de l'équation précédente et s'écrit comme :

$$C'_e(T_e) = \frac{B_e T_F}{\pi^2} + \frac{\frac{3}{2} \rho k_B - \frac{B_e T_F}{\pi^2}}{T_F - \frac{T_F}{\pi^2}} \left( T_e - \frac{T_F}{\pi^2} \right). \quad (5.27)$$

La figure 5.13 trace l'évolution de la capacité calorifique volumique des électrons en fonction de la température pour un cristal d'or. Nous observons le comporte-



**Figure 5.13** – Capacité calorifique volumique électronique de l'or en fonction de la température. La courbe en pointillé représente la température de Fermi.

ment décrit précédemment avec une dépendance linéaire à la température aux basses températures et une saturation au-delà de la température de Fermi. La capacité calorifique des phonons  $C_p$  est considérée comme constante pour notre étude car la température de Debye dans l'or est de 170 K. Finalement, le

tableau 5.2 récapitule l'ensemble des constantes nécessaires au modèle à deux températures. Nous avons maintenant l'ensemble des données nécessaires au

Paramètres	Valeur pour l'or
$\rho$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$5,90 \cdot 10^{28}$
$C_p$ ( $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ )	$2,44 \cdot 10^6$
$T_F$ (K)	$6,42 \cdot 10^4$
$B_e$ ( $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ )	62,5844
$G$ ( $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ )	$2,6 \cdot 10^{16}$

**Table 5.2** – Paramètres pour le modèle à deux températures pour un cristal d'or .

modèle à deux températures. Pour illustrer nos propos sur le temps caractéristique des interactions électron-phonon, nous avons avec les valeurs du tableau  $\tau_{e/p} = 0,7$  ps lorsque les électrons sont à 300 K. Ceci correspond bien au temps caractéristique donné dans la figure 5.1.

### 5.3.3 Détermination du profil de température des phonons

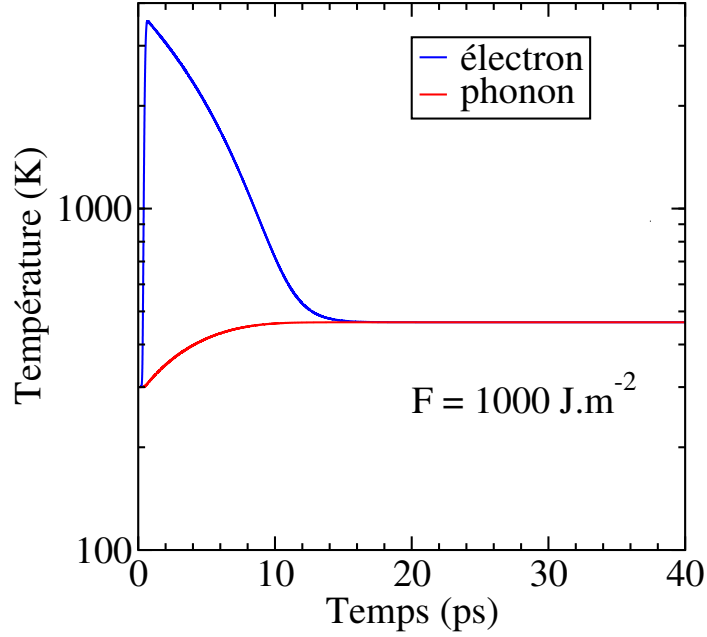
Nous possédons maintenant l'ensemble des outils pour étudier l'évolution de la température des électrons et des phonons dans une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre.

Le dernier terme à déterminer est la puissance absorbée par les électrons en fonction du temps. Les simulations de différences finies dans le domaine temporel nous ont donné accès à la fraction d'énergie absorbée. Nous résolvons le modèle à deux températures en remplaçant les dérivées temporelles par des différences finies centrales avec un pas de temps  $\delta t_{MDT}$  de 1 fs. Les électrons et les phonons sont initialement à l'équilibre thermique à une température de 300 K. Nous avons un paramètre libre à choisir : la fluence du laser  $F$ . La puissance absorbée volumique nécessaire au modèle à deux températures se calcule comme :

$$P_{\text{abs}}(t) = \frac{f_{\text{abs}}(t)F\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3\delta t_{MDT}} = \frac{3F}{4R\delta t_{MDT}}f_{\text{abs}}(t). \quad (5.28)$$

La figure 5.14 donne l'évolution temporelle de la température des électrons et des phonons pour une fluence de  $1000 \text{ J.m}^{-2}$ . La température des électrons augmente très rapidement lors de la première picoseconde, passant de 300 K à plus de 3000 K. La température des phonons varie très peu sur cet intervalle de temps. Nous voyons que le temps caractéristique de thermalisation est plus important pour les phonons car les noyaux sont plus lourds que les électrons et ont donc une inertie thermique plus grande. Il faut ensuite 14 ps au système pour que la température des électrons et des phonons soient égales, ce temps étant relié à  $\tau_{e/p}$ . Le système étant pour le moment isolé, les températures ne varient plus une fois qu'elles sont égales. Cette température d'équilibre est de 465 K. Il faut noter qu'il a fallu employer une fluence élevée pour obtenir





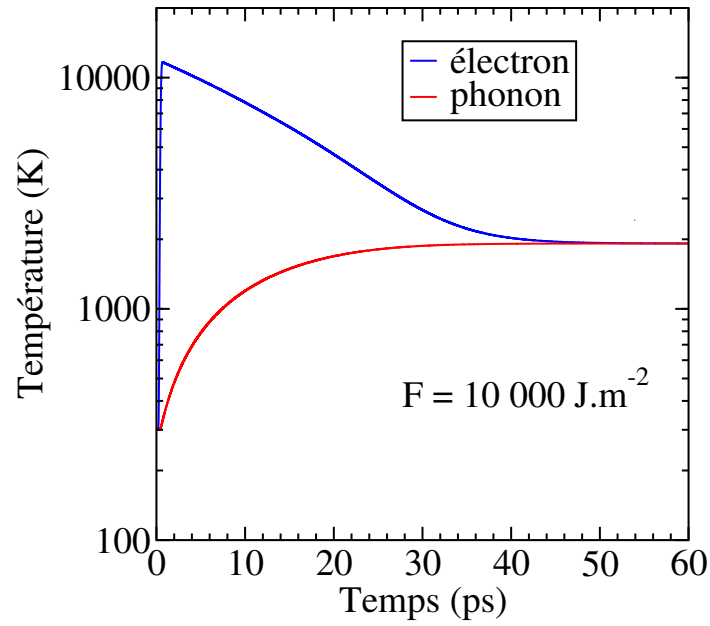
**Figure 5.14** – Évolution temporelle de la température des électrons et des phonons pour une fluence de  $1000 \text{ J.m}^{-2}$ .

une différence de température notable. En effet, la nanoparticule absorbe très peu d'énergie vu les faibles valeurs de  $f_{\text{abs}}(t)$ . En augmentant encore la fluence du laser à  $10\,000 \text{ J.m}^{-2}$ , nous obtenons l'évolution de  $T_e$  et  $T_p$  présentée sur la figure 5.15. La tendance générale des courbes est identique à la figure précédente. La température électronique atteint un maximum aux alentours de 1 ps à  $10\,000 \text{ K}$ , ce qui montre que considérer la capacité calorifique comme seulement proportionnelle à la température peut être faux pour des fluences élevées. La température d'équilibre est de  $1917 \text{ K}$ . Nous remarquons que nous n'avons pas inclus le phénomène de fusion dans nos équations, ce qui explique pourquoi la température des phonons n'a pas de palier lorsque  $T_p \approx 1000 \text{ K}$ . Nous reviendrons sur ce point dans la partie suivante.

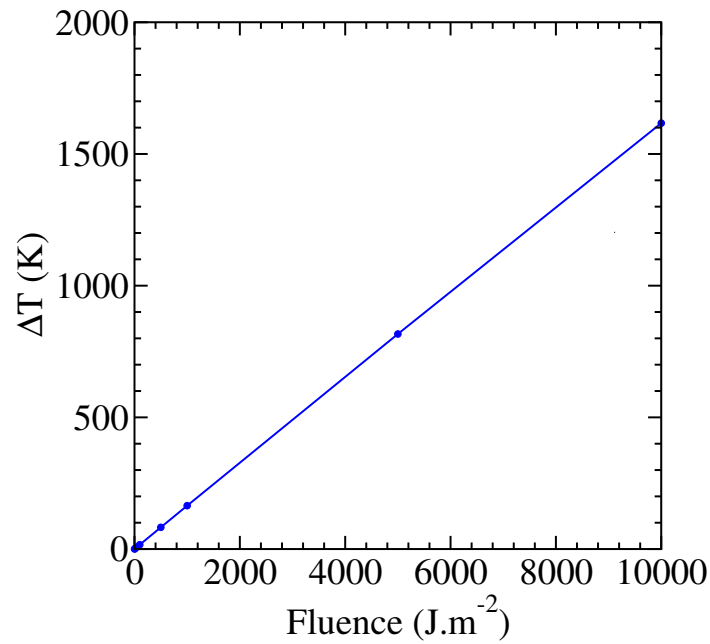
Nous avons finalement calculé la différence de température entre les valeurs d'équilibre et initiale  $\Delta T$  en fonction de la fluence du laser, comme cela est tracé sur la figure 5.16. Une relation de proportionnalité est obtenue entre ces deux grandeurs. Cette tendance peut être retrouvée en effectuant un bilan d'énergie sur ce système. Nous négligeons la capacité calorifique des électrons devant celle des phonons, ce qui permet d'écrire la relation :

$$\int_0^{+\infty} P_{\text{abs}}(t) dt = C_p \int_0^{+\infty} dT. \quad (5.29)$$

Ainsi, le coefficient de proportionnalité entre la fluence et la différence de température est égal à  $\frac{3 \int_0^{+\infty} f_{\text{abs}}(t) dt}{4RC_p \delta_{MDT}} = 0.165 \text{ K.J}^{-1}.\text{m}^2$ , ce qui est bien la pente de la



**Figure 5.15** – Évolution temporelle de la température des électrons et des phonons pour une fluence de  $10\,000\text{ J.m}^{-2}$ .



**Figure 5.16** – Température finale des phonons en fonction de la fluence du laser.

droite sur la figure 5.16. Cette vérification permet de valider l'implémentation du modèle à deux températures.

Ce sont ces profils de température des phonons qui nous serviront de don-

nées d'entrée dans les simulations de Dynamique Moléculaire pour suivre les évolutions temporelles de la structure locale de la nanoparticule et du milieu environnant. En conclusion, ce modèle à deux températures nous a permis d'accéder à la température des phonons au cours du temps lorsqu'une nanoparticule est éclairée par un laser. Dans ce modèle, la particule est isolée dans le vide, ce qui facilite grandement le problème. Lorsque la nanoparticule est en contact avec un milieu environnant, l'énergie va diffuser hors de la nanoparticule, ce qui va impacter la température des phonons. Des modèles à trois températures ont été développés dans la littérature en incluant la température du milieu environnant [174]. Nous souhaitons coupler le modèle à deux températures directement avec les simulations de Dynamique Moléculaire, ce qui nous permettra de simuler explicitement la résistance d'interface entre la nanoparticule et le milieu environnant, ainsi que la dynamique de ce dernier et les changements de phase associés.

## 5.4 Transition de phase par Dynamique Moléculaire

Maintenant que nous connaissons l'évolution temporelle de la température des phonons dans la nanoparticule, nous allons voir dans cette dernière partie comment prédire les transitions de phase dans les simulations de Dynamique Moléculaire. Le système étudié est toujours une nanoparticule d'or de rayon 2 nm dans le vide. L'intérêt de ce système est évidemment très limité mais permet de valider les outils nécessaires à la compréhension des phénomènes thermiques présents lorsque la nanoparticule sera dans un milieu aqueux.

### 5.4.1 Nanoparticules d'or en Dynamique Moléculaire

L'or possède un réseau cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est de 4,078 Å à 300 K. Le potentiel interatomique utilisé est le potentiel MEAM (*"Modified Embedded-Atom Method"*) [129]. L'existence d'électrons libres dans ce type de matériaux fait qu'il est impossible d'utiliser une forme classique de potentiel interatomique. La méthode MEAM prend en compte la présence d'une densité électronique continue afin d'évaluer les forces que ressentent les ions du système. Le rayon de coupure de ce potentiel est de 4 Å.

Les nanoparticules d'or sont construites à partir d'un cristal cubique d'or dont l'arête est au moins deux fois plus longues que le rayon de la particule. L'origine des positions est le centre de ce cube. Nous éliminons ensuite tous les atomes dont la distance à l'origine est plus grande que le rayon de la particule.

L'énergie potentielle de la nanoparticule est ensuite minimisée afin d'ajuster la position des atomes proches de la surface. En effet, ces atomes n'ont pas le même environnement local que ceux à l'intérieur de la particule.

Le pas de temps choisi est de 2fs. Nous relaxons ensuite la nanoparticule dans l'ensemble NVT à 300 K pendant 2 ns afin de le mettre à l'équilibre thermique. Pour le cristal massif, les mêmes étapes de Dynamique Moléculaire sont suivies,

mis à part que nous nous plaçons dans l'ensemble NPT pour relaxer le volume du cristal à pression nulle.

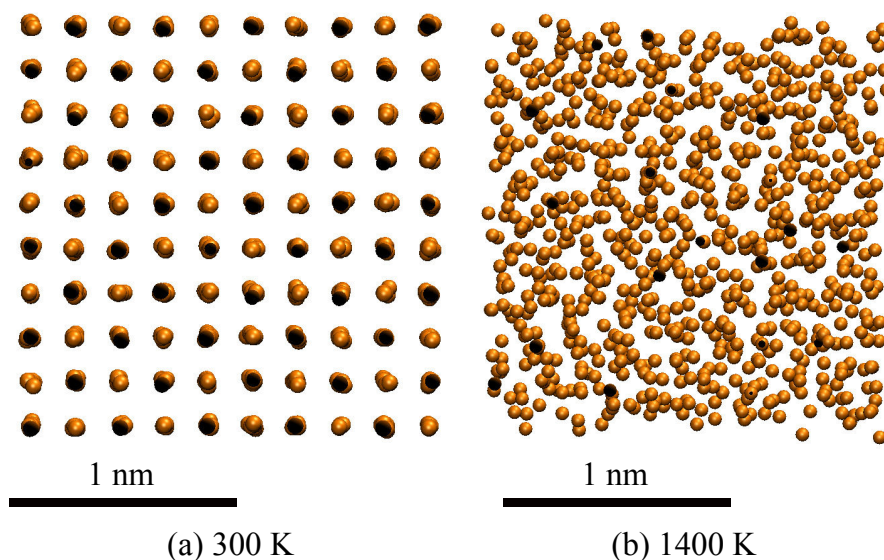
### 5.4.2 Détermination de la transition de phase

Avant de nous intéresser aux transitions de phase dans les nanoparticules d'or, nous allons commencer par l'étude de la fusion d'un cristal d'or afin de nous assurer de la validité du modèle utilisé.

#### 5.4.2.1 Dans un cristal d'or massif

Une transition de phase d'un état cristallin à un liquide s'étudie facilement par Dynamique Moléculaire. L'énergie potentielle porte l'information sur la structure du matériau. Il suffit d'étudier son évolution avec la température pour détecter un changement de phase. Il correspond à une discontinuité de l'énergie potentielle à la température de transition.

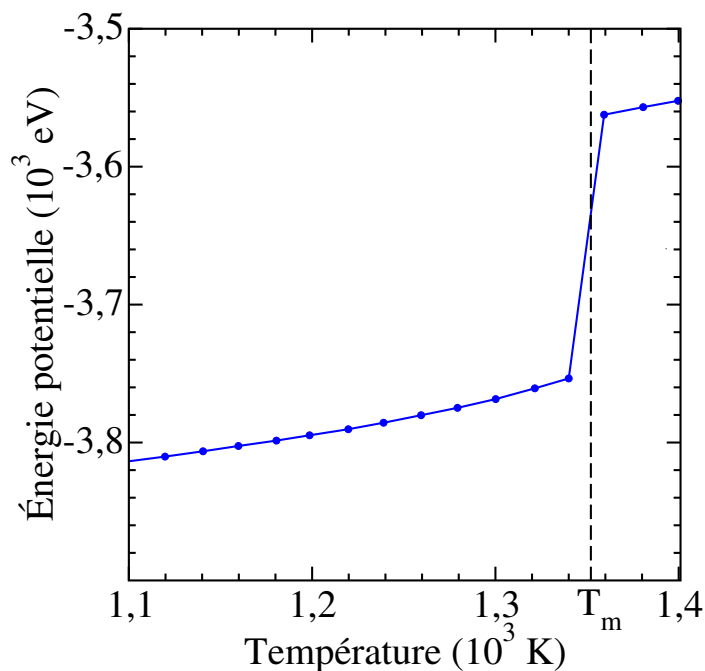
Nous avons donc préparé des cristaux d'or de 1000 atomes avec la procédure décrite dans la section précédente. Une fois à l'équilibre, nous changeons la température de 300 K à une valeur choisie entre 1100 K et 1400 K dans l'ensemble NPT. Une fois le nouvel état d'équilibre atteint, nous calculons l'énergie potentielle moyenne sur une durée de 200 ps. La figure 5.17 donne une représentation atomistique du cristal d'or à 300 K (cas a.) et 1400 K (cas b.). La structure



**Figure 5.17** – Représentation atomistique d'un cristal massif d'or (a) à 300 K et (b) à 1400 K.

atomique est parfaitement cristalline à température ambiante, seul le déplacement atomique autour de la position d'équilibre est visible sur la figure 5.17.a. À 1400 K, la température de fusion a été dépassée et le système est sous forme

liquide. Il existe donc une transition de phase qui a été mesurée expérimentalement à 1336 K. La figure 5.18 montre l'évolution de l'énergie potentielle du cristal d'or pour des températures comprises entre 1100 K et 1400 K. Un change-



**Figure 5.18** – Évolution de l'énergie potentielle d'un cristal d'or en fonction de la température.

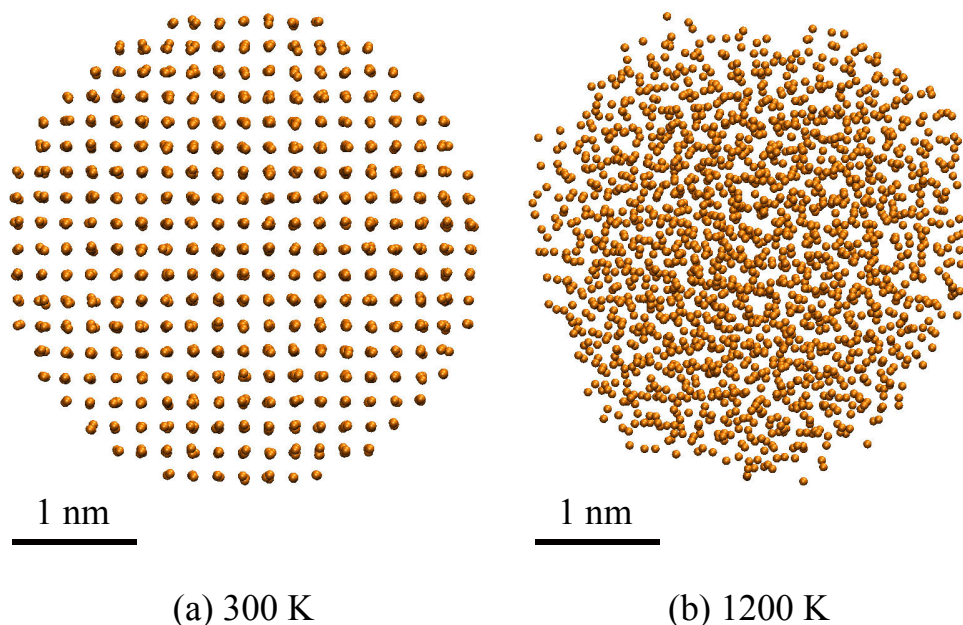
ment de phase est clairement détecté sur ce système massif à une température  $T_m$  entre 1340 K et 1360 K, ce qui est proche de la valeur expérimentale. Cette valeur de transition de phase pour un cristal d'or massif servira de référence pour l'étude de la fusion de nanoparticules. La chaleur latente associée à la fusion est de  $18,3 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Il a déjà été noté que le potentiel MEAM surévalue cette quantité, la valeur expérimentale étant de  $12,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$  [194].

Cette étude permet tout de même de conclure que le potentiel MEAM est adapté à notre projet. Il sera possible dans la suite de modifier les paramètres de ce potentiel en cas de besoin pour se rapprocher des valeurs expérimentales [194].

#### 5.4.2.2 Dans une nanoparticule d'or de 4 nm

Un cristal massif d'or ne possède pas d'interfaces, contrairement à une nanoparticule. Ces surfaces libres permettent de générer une transition de phase à plus basse température [132]. En effet, les atomes d'or à la surface de la nanoparticule n'ont pas le même environnement local : il faut une plus petite énergie thermique pour désorganiser la structure à la surface. Cette déstructuration va se propager dans la nanoparticule jusqu'à atteindre son centre.

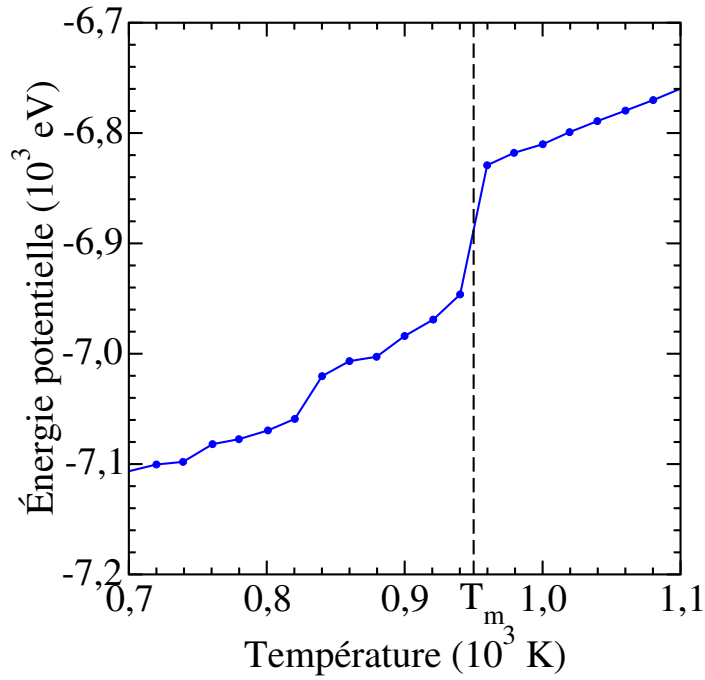
La figure 5.19 montre une représentation atomistique d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre à 300 K (cas a.) et à 1200 K (cas b.). Elle possède à



**Figure 5.19** – Représentation atomistique d'un cristal massif d'or (a) à 300 K et (b) à 1400 K.

température ambiante une structure organisée, comme dans le cas du cristal massif. Elle n'est tout de même pas sphérique, ses surfaces correspondent aux plans réticulaires (111) et (100). À 1200 K, la particule est devenue liquide et ne présente plus d'ordre à longue portée. Chui *et al.* [48] ont montré que la particule liquide possède des surfaces structurées, malgré le désordre apparent sur la figure 5.19.

Nous reprenons la même étude qu'avec le cristal d'or afin de localiser la température de fusion pour une nanoparticule d'or de 2 nm de rayon. Sur la figure 5.20 est tracée l'énergie potentielle de la nanoparticule en fonction de sa température. La température de fusion est comprise entre 940 K et 960 K pour ce système. Comme nous l'avions annoncé, il est plus facile de détruire la structure d'une nanoparticule grâce à l'existence de ces surfaces libres. Cette valeur est cohérente avec les études menées dans la littérature. Shim *et al.* [203] a déterminé par Dynamique Moléculaire une valeur de 1030 K pour ce diamètre de particule d'or en chauffant de façon continue la particule de 0 K à 1300 K. Buffat et Borel [32] ont mesuré la température de fusion des nanoparticules d'or proche de 1020 K par diffraction des rayons X. Il faut rappeler que les mesures expérimentales sont réalisées dans un solvant, ce qui peut avoir un effet non négligeable sur la valeur de la température de fusion. La valeur obtenue par nos calculs est plus faible que celles présentes dans la littérature car nous avons



**Figure 5.20** – Évolution de l'énergie potentielle d'une nanoparticule d'or de 4 nm de diamètre en fonction de la température.

utilisé un potentiel interatomique différent.

Pour terminer cette étude sur la structure de la nanoparticule, nous nous sommes intéressés à la fonction de distribution radiale de la nanoparticule  $g(r)$ . Elle correspond à un coefficient de corrélation sur la présence d'un atome à une distance  $r$  d'un autre dans un système à  $N$  particules. La position de la particule  $n$  est notée  $\vec{r}_n$ .

Commençons par définir la fonction de distribution à une particule  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  :

$$\rho^{(1)}(\vec{r}) = \left\langle \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \right\rangle, \quad (5.30)$$

avec  $\langle \dots \rangle$  la moyenne dans l'ensemble statistique approprié. Cette fonction prend des valeurs non nulles lorsqu'une particule est présente à la position  $\vec{r}$ . L'intégrale sur le volume d'étude de  $\rho^{(1)}(\vec{r})$  correspond au nombre de particules. Dans un système homogène, cette quantité ne dépend pas de la position et est notée  $\rho$ .

Nous pouvons définir de même la fonction de distribution de paires  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  :

$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \left\langle \sum_{m=1}^N \sum_{n \neq m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_m) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_n) \right\rangle. \quad (5.31)$$

Cette fois-ci, il faut la présence simultanée d'une particule à la position  $\vec{r}$  et d'une autre à la position  $\vec{r}'$  pour que la fonction de distribution de paires soit non

nulle.  $\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$  ne correspond pas dans le cas général au produit  $\rho^{(1)}(\vec{r})\rho^{(1)}(\vec{r}')$  car la position des particules n'est pas forcément indépendante les unes des autres. Cette remarque permet d'introduire la fonction de distribution radiale  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  comme un coefficient de corrélation :

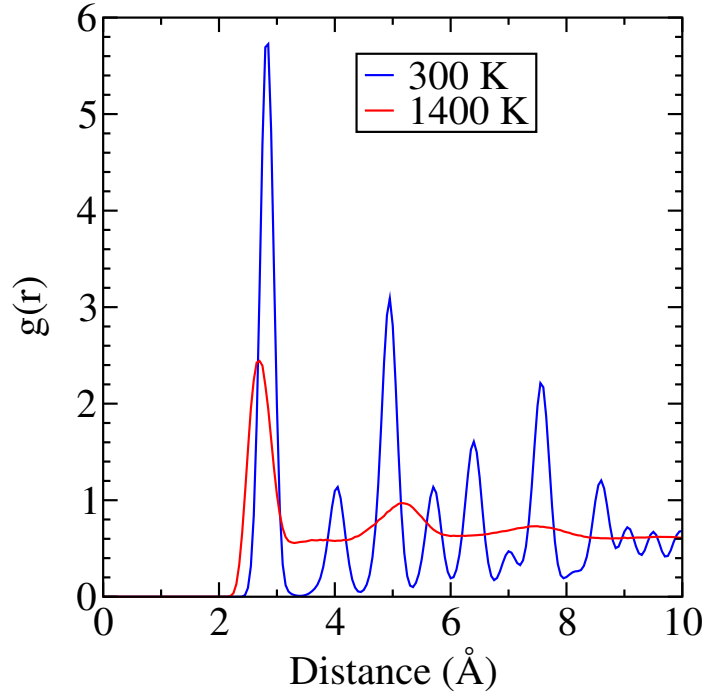
$$\rho^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho^{(1)}(\vec{r})\rho^{(1)}(\vec{r}')g(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (5.32)$$

En considérant le système comme homogène et isotrope, la fonction de distribution radiale ne dépend que de la distance entre deux atomes et se calcule de la façon suivante :

$$g(r) = \frac{1}{N\rho 4\pi r^2 \delta r} \left\langle \sum_{m=1}^N \sum_{n \neq m} f(r - |\vec{r}_m - \vec{r}_n|) \right\rangle, \quad (5.33)$$

où  $\delta r$  est la résolution de la discrétisation spatiale et  $f(r)$  est égale à 1 si  $r \leq |\vec{r}_m - \vec{r}_n| < r + \delta r$  et sinon 0.

La fonction de distribution radiale permet d'étudier de façon qualitative la structure d'un matériau. Nous appliquons ce calcul à la nanoparticule d'or à 300 K et à 1400 K et nous traçons  $g(r)$  à ces deux températures sur la figure 5.21. A 300 K, la fonction de distribution radiale est composée de différents



**Figure 5.21** – Fonction de distribution radiale pour une nanoparticule d'or cristalline à 300 K et liquide à 1400 K.

pics, montrant un ordre à longue distance dans la nanoparticule. En effet, le



premier pic à 2,8 Å correspond à la distance entre deux plus proches voisins de l'or. Cet aspect discret de  $g(r)$  confirme donc la structure cristalline de la nanoparticule à température ambiante.

A 1400 K, la structure de la fonction de distribution radiale est beaucoup aplatie, révélant ainsi que la nanoparticule est dans sa phase liquide, ce qui confirme nos calculs précédents. En effet, en phase liquide, les atomes sont libres de se mouvoir, ce qui signifie qu'ils n'ont pas de position privilégiée dans le système. Il existe tout de même un ordre local dans la nanoparticule, car un pic à 2,6 Å est présent et un second plus diffus aux alentours de 5 Å. Dans un liquide de taille infini,  $g(r)$  tend vers 1, indiquant qu'à grande distance, les particules sont indépendantes les unes des autres. Ici, la taille de la nanoparticule est finie et sa géométrie reste compacte, ce qui explique que  $g(r)$  soit plus petit que 1 à grande distance.

Ce calcul présente l'avantage de montrer clairement des changements de structure en fonction de la température. En effet, la détection des transitions de phase dans des systèmes complexes composés de plusieurs matériaux peut se révéler difficile en analysant l'énergie potentielle.

## 5.5 Conclusions et perspectives

Nous avons finalement développé l'ensemble des outils nécessaires à l'étude des modifications structurelles engendrées par l'irradiation par laser d'une nanoparticule d'or.

Nous avons effectué une étude préliminaire pour valider l'implémentation de ces algorithmes. Nous nous sommes intéressés à une nanoparticule d'or de petite taille, 4 nm, dans le vide, éclairée par un paquet d'onde gaussien de 100 fs de durée.

Les simulations de différences finies dans le domaine temporel donnent accès à l'évolution temporelle de la puissance absorbée par la nanoparticule. Cette quantité sert de donnée d'entrée au modèle à deux températures qui permet de calculer la température des électrons et des phonons dans la nanoparticule au cours du temps. Ce profil de température permettra de simuler l'échauffement de la nanoparticule en Dynamique Moléculaire et d'étudier les changements structurels associés. Nous avons vérifié que le potentiel interatomique MEAM modélise correctement la fusion d'un cristal d'or puis de la nanoparticule. Finalement, la fonction de distribution radiale donne accès à l'ordre structural dans la nanoparticule en fonction de la température.

Cette étude préliminaire servira de base à un projet plus ambitieux où une nanoparticule d'or de plus grande taille se trouvera en milieu aqueux. Les transferts thermiques sont plus complexes dans cette situation, où l'eau peut se vaporiser et une résistance d'interface existe entre la particule et le liquide. L'objectif est de coupler directement le modèle à deux températures avec les simulations de Dynamique Moléculaire [61, 193].

L'avantage de cette méthode est de ne pas être limité à l'emploi d'une géométrie sphérique pour la particule. Ces calculs numériques seront étendus à des formes plus adaptées à l'hyperthermie photoinduite, telles que des nanobâtonnets [186]. En effet, la résonance plasmon pour une sphère se situe aux alentours de 500 nm pour laquelle le milieu biologique absorbe fortement. Les nanobâtonnets présentent une résonance vers 800 nm où les tissus sont plus transparents, ce qui permet d'avoir une puissance incidente élevée pour déclencher une plus grande élévation de température.



## Part III

# Prise en compte de la statistique quantique de Bose-Einstein dans la Dynamique Moléculaire



# Introduction générale

La Dynamique Moléculaire a révélé au cours de ces quarante dernières années son potentiel pour modéliser les propriétés thermiques d'une vaste gamme de matériaux. Comme cela est expliqué dans le chapitre d'introduction, la Dynamique Moléculaire comporte également des limites. Basée sur le second principe de Newton, elle reste intrinsèquement classique. Elle ne permet pas d'accéder directement aux propriétés du système simulé aux basses températures, où les effets quantiques deviennent prépondérants. Nous nous restreignons dans cette partie à l'étude de matériaux diélectriques dans lesquels les électrons libres ne jouent pas de rôle dans le transport d'énergie. Par conséquent, seul le transport de phonons sera considéré dans cette étude.

Nous expliquerons dans un premier chapitre pourquoi les effets quantiques ont un effet important sur les propriétés thermiques des matériaux puis nous recensons les méthodes existantes dans la littérature qui incluent la statistique quantique de Bose-Einstein. Nous détaillerons le développement du thermostat quantique de Langevin qui prend en compte les effets quantiques liés à cette distribution quantique dans les simulations de Dynamique Moléculaire.

Dans le second chapitre, nous appliquerons la méthode du thermostat quantique à deux types de simulation. Le premier projet concernera le calcul de la conductivité thermique aux basses températures par Dynamique Moléculaire. Nous aborderons dans un second temps la prédiction de transition de phase dans les systèmes biologiques par Dynamique Moléculaire.



## Chapter 6

# Présentation de la méthode du thermostat quantique

---

<b>6.1</b>	<b>Oscillateur harmonique et statistique quantique de Bose-Einstein . . . . .</b>	<b>218</b>
6.1.1	Énergie de l'oscillateur harmonique quantique . . . . .	218
6.1.2	Capacité calorifique d'un solide cristallin . . . . .	220
<b>6.2</b>	<b>Méthodes existantes pour prendre en compte la statistique quantique de Bose-Einstein . . . . .</b>	<b>223</b>
6.2.1	Thermostat de Langevin quantique et Dynamique Moléculaire . . . . .	223
6.2.2	Prise en compte des effets quantiques par l'équation de Transport de Boltzmann . . . . .	227
<b>6.3</b>	<b>Implémentation du thermostat quantique . . . . .</b>	<b>228</b>
<b>6.4</b>	<b>Validation de l'algorithme du thermostat quantique</b>	<b>231</b>
6.4.1	Vérification de la densité spectrale de puissance des forces aléatoires . . . . .	232
6.4.2	Influence des différents paramètres du thermostat quantique . . . . .	233
6.4.3	Capacité calorifique à volume constant d'un cristal de MgO . . . . .	237
<b>6.5</b>	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>238</b>

---



Ce premier chapitre sera une introduction aux méthodes qui prennent en compte la statistique quantique de Bose-Einstein pour le calcul des propriétés thermiques des matériaux. En effet, les phonons étant des bosons, ils sont soumis à la distribution quantique de Bose-Einstein. Cette propriété se révèle cruciale aux basses températures où les effets quantiques ne sont plus négligeables.

Nous présenterons dans une première partie les effets associés à la prise en compte de la statistique de Bose-Einstein sur les propriétés thermiques de tout type de matériau. Nous ferons dans une seconde partie un état de l'art sur les méthodes qui incluent cette distribution quantique dans leur calcul. Nous introduirons la méthode du thermostat quantique de Langevin qui sera employée avec la Dynamique Moléculaire pour prendre en compte cet aspect quantique. Nous finirons ce chapitre par la validation de l'algorithme développé pour modéliser le thermostat quantique.

## 6.1 Oscillateur harmonique et statistique quantique de Bose-Einstein

### 6.1.1 Énergie de l'oscillateur harmonique quantique

Les phonons correspondent aux modes de vibration du réseau cristallin. Dans le régime harmonique, aussi appelé linéaire, on a vu dans la partie 1.2.2 que l'on peut écrire les vibrations du réseau comme une combinaison linéaire d'ondes planes, caractérisées par une fréquence angulaire  $\omega$ , un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une branche  $\nu$ . Ces ondes planes représentent les "phonons", c'est-à-dire des oscillateurs harmoniques (au sens quantique) qui sont découplés les uns des autres. Étant des bosons, ils suivent la distribution quantique de Bose-Einstein  $f_{BE}(\omega(\vec{k}, \nu), T)$  :

$$f_{BE}(\omega(\vec{k}, \nu), T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{k}, \nu)}{k_B T}\right) - 1}. \quad (6.1)$$

A l'aide du formalisme quantique [49], l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique à la pulsation  $\omega$  et à la température  $T$  s'écrit sous la forme :

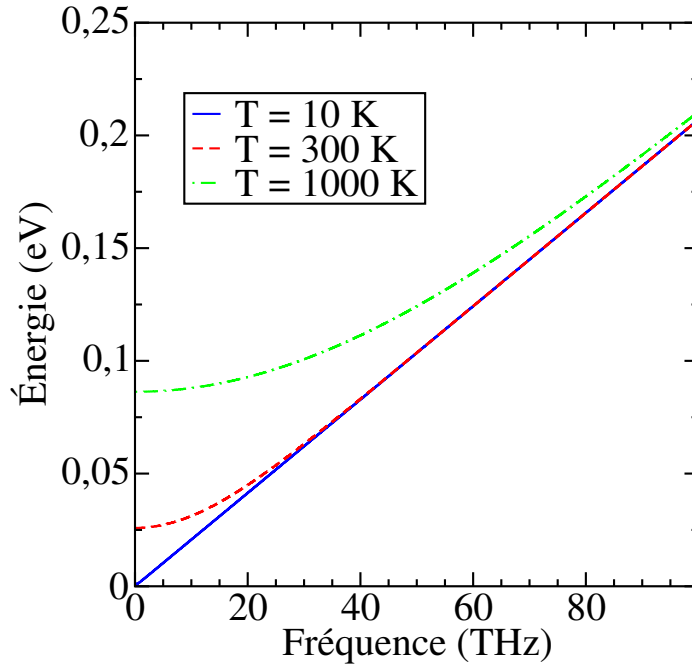
$$\Theta(\omega(\vec{k}, \nu), T) = \hbar\omega(\vec{k}, \nu) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{k}, \nu)}{k_B T}\right) - 1} \right). \quad (6.2)$$

Le terme  $\hbar\omega/2$  correspond à l'énergie de point zéro : même à température nulle, l'oscillateur harmonique garde une énergie totale non nulle due à la non-commutation des opérateurs position et impulsion. L'énergie totale du système à la température  $T$  se définit comme la somme sur tous les modes de vibration

du réseau des énergies de chaque oscillateur harmonique quantique :

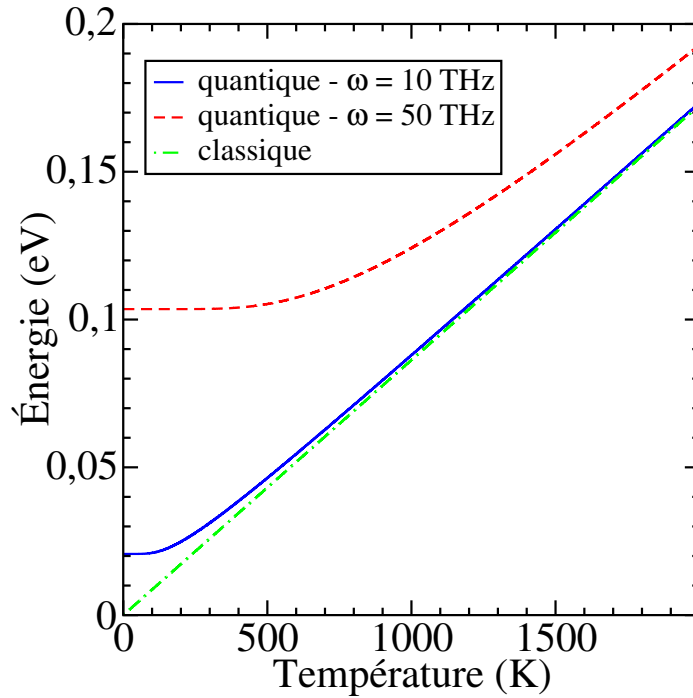
$$E_{tot}(T) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\nu} \left( \hbar\omega(\vec{k}, \nu) \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\vec{k}, \nu)}{k_B T}\right) - 1} \right) \right). \quad (6.3)$$

L'énergie d'un oscillateur harmonique quantique est la grandeur clé de ce chapitre. Nous allons étudier comment  $\Theta(\omega, T)$  évolue avec la fréquence propre  $\omega$  pour différentes températures (figure 6.1). À fréquence nulle, l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique est égale à  $k_B T$ . Il s'agit de l'énergie de translation de l'oscillateur qui n'est pas quantifiée. À température faible, par exemple 10 K, l'énergie est une fonction linéaire de la fréquence propre de l'oscillateur car le terme de demi-quantum est prépondérant devant la population de Bose-Einstein. Lorsque la température du système augmente, un palier apparaît aux basses fréquences. Le terme de Bose-Einstein prend le dessus sur celui du demi-quantum d'énergie, la température étant suffisamment élevée pour peupler de façon notable les états de plus basses fréquences.



**Figure 6.1** — Énergie d'un oscillateur harmonique quantique en fonction de sa fréquence propre à 10 K, 300 K et 1000 K

La figure 6.2 donne des informations complémentaires à la figure précédente. Soit un oscillateur quantique de fréquence propre égale à 10 THz, qui est une grandeur typique pour les phonons dans des matériaux semi-conducteurs type silicium. À basse température, l'énergie de l'oscillateur est dictée par le demi-quantum d'énergie jusqu'à une température de l'ordre de  $\hbar\omega/k_B = 480K$ . Au-



**Figure 6.2** – Énergie d'un oscillateur harmonique quantique en fonction de la température avec une fréquence propre de 10 THz et 50 THz. La courbe en alterné point-pointillé représente l'énergie de l'oscillateur dans le régime classique lorsque l'équipartition de l'énergie est vérifiée.

delà de cette température, son énergie converge vers  $k_B T$  qui est l'énergie d'un degré de liberté lors de l'équipartition de l'énergie, c'est-à-dire lorsque les effets quantiques ne sont plus dominants. Dans ce régime, l'énergie de l'oscillateur ne dépend plus de sa fréquence mais prend la valeur  $k_B T$ , ce qui est le cas par exemple pour une simulation de Dynamique Moléculaire classique.  $T$  correspond, dans ce cas, à la température cinétique du système, comme cela a été présenté dans le chapitre d'introduction. Pour une fréquence propre de 50 THz que l'on retrouve dans les matériaux carbonés par exemple, les effets quantiques ne disparaissent qu'à très haute température, au-delà de 2000 K.

Nous voyons ainsi la nécessité de prendre correctement en compte l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique dans les simulations de Dynamique Moléculaire, notamment pour le calcul des propriétés thermiques des matériaux aux basses températures ou lorsque la densité d'états des phonons possède des fréquences très élevées.

### 6.1.2 Capacité calorifique d'un solide cristallin

La capacité calorifique  $C_V$  à volume constant est l'un des paramètres essentiels pour le calcul des propriétés thermiques de matériaux. Elle se définit par la

dérivée de l'énergie du système par rapport à la température à volume constant.

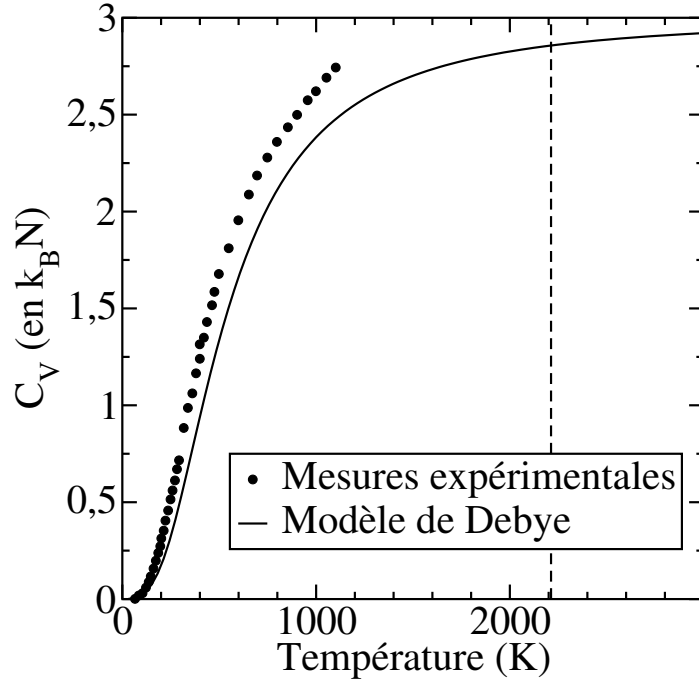
$$C_V = \left( \frac{\partial E_{tot}}{\partial T} \right)_V. \quad (6.4)$$

Dans les solides,  $C_V$  peut être confondue avec la capacité calorifique à pression constante grâce à leur faible coefficient de dilatation. Pour les solides cristallins où seuls les phonons transportent l'énergie, la capacité calorifique dépend fortement de la température, notamment à basse température, où les effets quantiques dominent. À haute température, la capacité calorifique est constante et la loi de Dulong et Petit [179] est vérifiée en vertu du théorème d'équipartition de l'énergie :

$$C_V^{cl} = 3Nk_B, \quad (6.5)$$

où  $N$  représente le nombre d'atomes composant le cristal.

Pour illustrer ce propos, la figure 6.3 montre les mesures expérimentales [57, 235] de la capacité calorifique du diamant en fonction de la température. A



**Figure 6.3** – Capacité calorifique du diamant en fonction de la température. Les points représentent les mesures expérimentales [57, 235] et la courbe en trait plein le modèle de Debye calculé pour le diamant. Les pointillés repèrent la température de Debye du diamant.

basse température, la capacité calorifique évolue selon  $T^3$  (valable lorsque seulement les phonons transportent l'énergie). Debye [56] a développé au début du

vingtième siècle un modèle permettant de retrouver non seulement cette dépendance en  $T^3$  à basse température mais aussi la loi de Dulong et Petit à haute température. Prenons le cas d'un cristal cubique de diamant de dimensions  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  composé de  $N$  atomes. Nous nous plaçons dans le cas harmonique où l'énergie associée aux phonons est  $\theta(\omega, T)$ . En supposant des conditions aux limites périodiques, nous imposons une quantification du vecteur d'onde :

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i, \quad (6.6)$$

avec  $i \in \{x, y, z\}$  et  $n_i \in \mathbb{N}$ . Nous faisons de plus l'hypothèse que la vitesse de groupe est égale à la vitesse de phase,  $\omega = v_s k$ ,  $v_s$  étant la vitesse du son. La densité d'états des phonons  $g(\omega)$  s'écrit donc :

$$g(\omega) = \frac{L_x L_y L_z \omega^2}{2\pi^2 v_s^3}. \quad (6.7)$$

La fréquence maximale possible dans ce système, appelée fréquence de Debye  $\omega_D$ , est fixée par la normalisation de la densité d'états :

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = N, \quad (6.8)$$

d'où

$$\omega_D = v_s \left( 6\pi^2 \frac{N}{L_x L_y L_z} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (6.9)$$

Nous pouvons finalement en déduire l'énergie totale du cristal :

$$E_{tot}(T) = 3 \int_0^{\omega_D} g(\omega) \theta(\omega, T) d\omega. \quad (6.10)$$

où les trois polarisations des phonons sont contenues dans le facteur 3. Finalement, la capacité calorifique s'écrit :

$$C_V(T) = 9k_B N \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (6.11)$$

avec

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_s}{k_B} \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.12)$$

est la température de Debye du cristal. Nous remarquons que dans le modèle de Debye,  $C_V$  dépend uniquement de la température de Debye. La figure 6.3 compare les valeurs de capacité calorifique obtenues expérimentalement avec le modèle de Debye. Les résultats expérimentaux et théoriques concordent à basse température car le modèle est parfaitement harmonique. À plus haute température, les courbes ne sont plus confondues, en partie à cause de l'anharmonicité

qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Debye. De plus, lorsque la température est supérieure à la température de Debye, la capacité calorifique ne dépend plus de la température : la loi de Dulong et Petit est vérifiée. En dessous de  $T_D$ , les effets quantiques doivent être pris en compte dans les cristaux. Nous en concluons qu'il est nécessaire d'inclure les effets quantiques liés à la capacité calorifique pour les basses températures, devant la température de Debye du système simulé.

## 6.2 Méthodes existantes pour prendre en compte la statistique quantique de Bose-Einstein

### 6.2.1 Thermostat de Langevin quantique et Dynamique Moléculaire

L'une des voies étudiées pour inclure l'énergie d'oscillateurs quantiques dans la dynamique est appelée le thermostat de Langevin quantique. Comme son nom l'indique, elle s'inspire du fonctionnement du thermostat de Langevin classique, présenté dans le chapitre d'Introduction. Différentes approches ont été développées dans la littérature afin de prendre en compte la statistique de Bose-Einstein dans les équations du mouvement des atomes simulés.

Elles reposent cependant toutes sur le même principe : coupler le système avec un thermostat de Langevin dont la force aléatoire est liée à l'énergie d'un oscillateur quantique.

Prenons un ensemble de  $N$  atomes interagissant entre eux via un potentiel interatomique  $U(\{\vec{r}_i(t)\}_{i \in \{1..N\}})$ , où  $\vec{r}_i(t)$  dénote la position de l'atome  $i$  au temps  $t$ . Dans le cas du thermostat de Nosé [172] et de Langevin, il est possible de simuler n'importe quel système à une température  $T$  en le reliant à un thermostat. Ce couplage se fait via une force aléatoire  $\vec{R}_i(t)$  qui donne de l'énergie au système et permet la fluctuation de la température autour de sa valeur d'équilibre désirée et un terme dissipatif pouvant s'assimiler à un frottement visqueux. Le second principe de la dynamique nous procure donc l'équation de Langevin :

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt}(t) = -\vec{grad}_{\vec{r}_i} U(\{\vec{r}_i(t)\}_{i \in \{1..N\}}) - m_i \gamma \vec{v}_i(t) + \vec{R}_i(t). \quad (6.13)$$

Dans le cas de l'équation de Langevin classique, le premier théorème de fluctuation-dissipation [167, 121] nous permet de relier la densité spectrale de puissance de la force aléatoire au coefficient de frottement  $\gamma$  :

$$I_R^d(\omega) = 2\gamma m_i k_B T. \quad (6.14)$$

Physiquement,  $\gamma$  permet de régler le couplage entre le système étudié et le thermostat. Plus  $\gamma$  est grand, plus l'amplitude et donc les fluctuations de la force aléatoire seront élevées, donc plus le système ressentira l'effet du thermostat.

En contrepartie, le terme de frottement visqueux augmentera lui aussi. La densité spectrale de puissance dans le cas du thermostat de Langevin classique est indépendante de la fréquence : la force aléatoire est donc un bruit blanc. Pour prendre en compte l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique à une température  $T$ , il suffit de modifier l'énergie classique  $k_B T$  d'un mode par  $\theta(\omega, T)$  :

$$I_R^{qu}(\omega) = 2\gamma m_i \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + f_{BE}(\omega, T) \right) = 2\gamma m_i \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} \right). \quad (6.15)$$

La force aléatoire n'est plus un bruit blanc, mais un bruit dit coloré car  $I_R^{qu}(\omega)$  dépend de la fréquence. Chaque fréquence propre du système sera donc excitée avec une énergie correspondant à l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique.

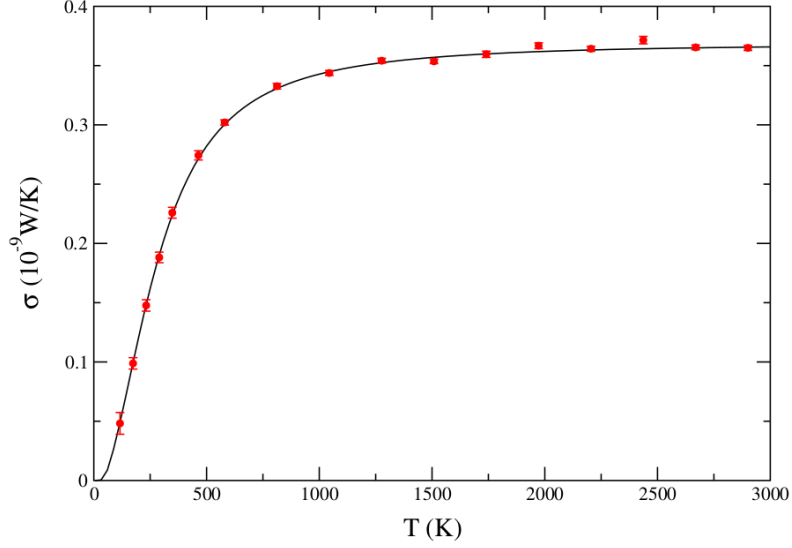
La première approche pour inclure ce thermostat coloré est basée sur les fonctions de Green [1, 58, 239, 240]. Le système étudié est mis en contact avec deux réservoirs, l'un à une température  $T_g$  et l'autre à la température  $T_d < T_g$ . Les forces entre les atomes sont supposées purement harmoniques. Les degrés de liberté des atomes composant les réservoirs peuvent être exprimés à partir de la fonction de Green surfacique retardée  $g(t, t')$ , ce qui permet d'écrire l'équation de Langevin généralisée du système central comme :

$$\ddot{u}^c(t) = -K^c u^c(t) + \int_0^t \sigma(t, t') u^c(t') dt' + \xi_g(t) + \xi_d(t) \quad (6.16)$$

où  $\sigma(t, t') = \sigma_g(t, t') + \sigma_d(t, t')$  est la self énergie des réservoirs et  $\xi_g$  et  $\xi_d$  sont des forces aléatoires dépendant des conditions initiales au temps  $t = 0$  et de  $g(t, t_0)$ . Ainsi, chaque degré de liberté du système est lié à un thermostat extérieur. Cette méthode a surtout été utilisée pour l'étude de transferts thermiques dans des systèmes modèles de faibles dimensions, afin de pouvoir calculer aisément les fonctions de Green. La figure 6.4 représente l'évolution de la conductance thermique d'une chaîne unidimensionnelle harmonique en fonction de la température obtenue par Dynamique Moléculaire basée sur l'équation de Langevin généralisée et sur la formule de Landauer. Le régime de transport étant purement balistique, un accord parfait entre les deux méthodes permet de prouver la validité de l'équation de Langevin généralisée pour l'étude de système harmonique. L'équation de Langevin généralisée dépasse largement le cadre du transport de chaleur et peut être appliquée dans bien d'autres thématiques, comme le transport d'électrons couplés à un bain de phonons [89].

La seconde approche utilise directement l'équation de Langevin dite colorée pour la Dynamique Moléculaire et peut être appliquée à des systèmes plus complexes :

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i(t) = \vec{f}_i(t) + m_i \int_0^t \mu(t - t') \ddot{\vec{r}}_i(t') dt' + \vec{\xi}_i(t) \quad (6.17)$$



**Figure 6.4** – Conductance thermique  $\sigma$  en fonction de la température pour un système harmonique unidimensionnel. Les points sont obtenus par Dynamique Moléculaire quantique et la courbe noire par la formule de Landauer.

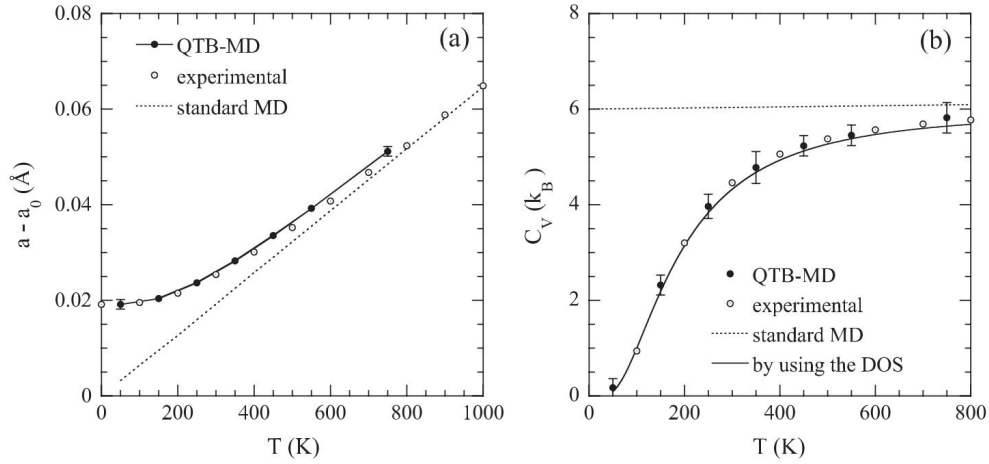
où  $\xi_i(t)$  représente à nouveau la force aléatoire appliquée par le thermostat à l'atome  $i$  et  $\mu(t - t')$  la mémoire du thermostat. Dammak *et al.* [54] ont choisi de prendre un terme Markovien pour la force de friction, c'est-à-dire :

$$\mu(t - t') = \gamma \delta(t - t'), \quad (6.18)$$

où  $\gamma$  est le coefficient de frottement qui symbolise le couplage entre le thermostat et le système. Cette approche peut être appliquée à tout type de système, quelle que soit la complexité de la structure. Par exemple, l'évolution de la dilatation thermique et la capacité calorifique d'un cristal d'oxyde de magnésium avec la température sont représentées sur la figure 6.5. Les simulations de Dynamique Moléculaire avec le thermostat quantique reproduisent avec un bon accord les résultats expérimentaux, que ce soit pour la dilatation thermique ou la capacité calorifique. L'énergie de point-zéro est parfaitement prise en compte, tout comme la statistique de Bose-Einstein. Ce thermostat est également utilisé pour d'autres densités spectrales de puissance, comme la densité spectrale d'un corps noir [42].

Cerioti *et al.* [39, 40] ont choisi un terme non-Markovien pour le couplage entre le thermostat et le système, qui dépend donc des pas de temps passés, ce qui rend sa résolution difficile. L'avantage est d'avoir une grande flexibilité sur la forme que prend le bruit  $\xi_i$ . Il est possible pour chaque atome  $i$  de réécrire cette équation non Markovienne en un ensemble de  $N$  équations Markoviennes en introduisant  $N$  nouveaux degrés de liberté couplés non seulement à l'impulsion de l'atome  $i$  mais aussi entre eux. Cette démarche est similaire à celle du





**Figure 6.5** – (a) Paramètre de maille d'un cristal de MgO en fonction de la température avec un thermostat quantique. (b) Capacité calorifique d'un cristal de MgO en fonction de la température. Les deux figures sont extraites de [54].

thermostat de Nosé-Hoover, où un seul degré de liberté est ajouté afin de suivre l'espace des phases de l'ensemble canonique. Ceriotti *et al.* ont développé leur modèle avec plusieurs degrés de liberté supplémentaires, comme dans le cas de Martyna *et al.* [152] où une chaîne de thermostats est utilisée pour améliorer l'ergodicité du thermostat. En introduisant des processus stochastiques, une meilleure ergodicité est obtenue, notamment lorsque le système est harmonique ou quasi harmonique.

L'une des grandes limites liées au thermostat coloré qu'il conviendra de regarder avec attention est la fuite d'énergie du point zéro. En théorie, le thermostat est couplé à tous les degrés de liberté du système et fournit l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique à chacun d'entre eux. Dans le cas harmonique, les phonons n'interagissent pas entre eux. Dans le cas anharmonique, les phonons sont couplés entre eux. Comme le montre la figure 6.1, chaque mode  $(\omega, \vec{k})$  a une énergie différente, notamment à cause de l'énergie de point zéro linéaire avec la fréquence qui peut être échangée en Dynamique Moléculaire classique entre les modes, contrairement à une réelle énergie de point zéro. Le thermostat quantique peut-il maintenir une différence en énergie entre les différents modes malgré la présence d'une possible forte anharmonicité dans le système? À notre connaissance, cette limite n'a pas encore été traitée dans les cristaux où un grand nombre de modes sont couplés. Différentes méthodes [165, 2, 16, 80, 51] ont été développées pour empêcher cette fuite d'énergie dans des systèmes moléculaires ou bi-moléculaires. Par exemple, lorsqu'une molécule  $I_2$  forme un cluster avec un atome  $He$  [2], la liaison intramoléculaire a une énergie de vibration bien plus importante que la liaison faible  $I-He$ . Ainsi, l'énergie de point zéro sera bien plus grande pour la liaison intramoléculaire. Sans correction, le couplage des deux modes conduit à la fuite de l'énergie de

point zéro : l'énergie est transférée à la liaison faible, ce qui va casser le cluster formé. Malheureusement, ces méthodes ne semblent pas pouvoir être facilement transférables au cas des cristaux.

A partir des simulations de Dynamique Moléculaire avec le thermostat quantique, nous pouvons calculer les propriétés thermiques telles que la conductivité thermique d'un matériau en utilisant la méthode directe ou la méthode basée sur la formule de Green-Kubo, toutes deux décrites dans le chapitre d'introduction.

### 6.2.2 Prise en compte des effets quantiques par l'équation de Transport de Boltzmann

Résoudre l'équation de transport de Boltzmann est une autre voie envisagée pour calculer les propriétés thermiques en prenant en compte la statistique quantique de Bose-Einstein. Devant la complexité de cette équation, une multitude de techniques ont été développées pour tenter de la résoudre. Une partie d'entre elles sera présentée dans la suite de cette section afin de donner une idée générale de la méthode. Une synthèse plus approfondie [170] permettra au lecteur curieux d'approfondir ce sujet.

L'équation de transport de Boltzmann dépasse largement le cadre du transport des phonons et s'applique à un ensemble de particules (phonons, photons, électrons, atomes, etc.) dans un état hors équilibre thermodynamique. La grandeur clé de cette équation est la fonction de distribution  $n(t, \vec{r}, \vec{k}, \nu)$  des phonons.  $n(t, \vec{r}, \vec{k}, \nu) d^3\vec{r} d^3\vec{k}$  donne à un temps  $t$  à la position  $\vec{r}$  dans un volume élémentaire  $d^3\vec{r}$  le nombre de phonons  $(\vec{k}, \nu)$  avec  $\vec{k}$  dans le volume élémentaire  $d^3\vec{k}$  dans la structure étudiée. À l'équilibre, la fonction de distribution des phonons est donnée par la statistique de Bose-Einstein. Sous l'effet d'une différence de température, cette fonction de distribution va être modifiée. L'équation de Transport de Boltzmann donne la variation spatio-temporelle de la fonction de distribution sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(t, \vec{r}, \vec{k}, \nu) + \vec{v}_g(\vec{k}, \nu) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} n(t, \vec{r}, \vec{k}, \nu) = \left( \frac{\partial n}{\partial t}(t, \vec{r}, \vec{k}, \nu) \right)_{\text{collision}}. \quad (6.19)$$

Le terme de droite est le terme qui rend la résolution de cette équation si difficile. Il décrit l'évolution de la fonction de distribution due aux multiples processus que les phonons peuvent rencontrer : interaction phonon-phonon, phonon-impureté, phonon-électron, etc. A partir de cette équation sous l'hypothèse du temps de relaxation, la conductivité thermique  $k$  peut se calculer en sommant la contribution de chaque mode  $(\vec{k}, \nu)$  du système sous la forme :

$$k = \sum_{\vec{k}, \nu} c(\vec{k}, \nu) v_g^2(\vec{k}, \nu) \tau(\vec{k}, \nu), \quad (6.20)$$

où  $c(\vec{k}, \nu)$  est la capacité calorifique volumique du mode  $(\vec{k}, \nu)$ ,  $v_g(\vec{k}, \nu)$  sa vitesse de groupe et  $\tau(\vec{k}, \nu)$  son temps de relaxation. À partir de la Dynamique du

Réseau Harmonique, nous avons accès aux deux premières grandeurs. Tout l'enjeu de cette méthode repose sur le calcul des temps de relaxation. Bien des méthodes ont été développées pour intégrer cette équation. Nous pouvons les diviser en deux catégories : les résolutions déterministes et les résolutions stochastiques. Nous nous attardons seulement sur le cas déterministe qui permet de calculer les temps de relaxation de chaque mode.

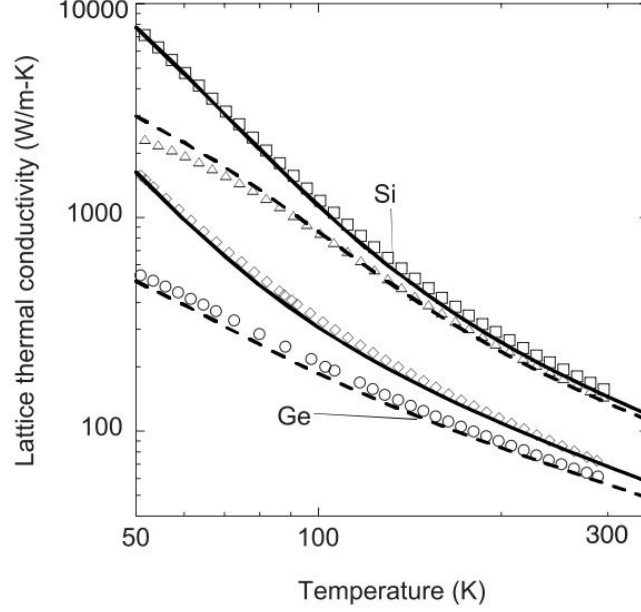
Les premiers modèles, développés par Callaway et Holland [33, 86, 87], ajustèrent plusieurs paramètres dans l'expression du temps de relaxation moyen afin de retrouver l'évolution de conductivité thermique en fonction de la température. Klemens [115] a développé l'expression du temps de relaxation moyen à partir de la théorie des perturbations pour les interactions phonon-phonon et phonon-imperfection. Ces expressions reposent sur un unique paramètre d'ajustement : le paramètre de Gruneisen.

Maradudin et Fein [147] ont donné une expression pour le temps de relaxation de chaque mode, basée sur un calcul de la dérivée troisième de l'énergie potentielle. Ce calcul introduit l'anharmonicité comme une perturbation au premier ordre dans le système : la fréquence du phonon est supposée complexe avec une partie imaginaire reliée au temps de relaxation du mode. Il est donc valable pour de faibles excitations et donc aux basses températures.

Cette théorie a été utilisée pour le calcul de conductivité thermique dans les régimes classique [123, 229, 176] et quantique [28, 29, 242, 177, 230]. La Théorie de la Fonctionnelle Densité associée à une résolution itérative de l'équation de Boltzmann [27, 135, 244, 243, 137, 139] permet d'évaluer sans aucun paramètre d'ajustement la conductivité thermique en fonction de la température. Par exemple, Ward *et al.* [244] ont calculé la conductivité thermique d'un cristal de silicium et de germanium (figure 6.6). Les résultats théoriques correspondent à 5% près aux valeurs expérimentales, révélant la robustesse de cette méthode. Cependant, la résolution "modale" de l'équation de Boltzmann reste limitée à des systèmes dont la maille possède peu d'atomes. La résolution de cette équation pour des systèmes compliqués peut alors être envisagée par des méthodes stochastiques. Ce sont justement dans ces systèmes complexes que le thermostat quantique est complémentaire à ces méthodes, car il n'est pas nécessaire de connaître les différents modes propres du système pour avoir accès à ses propriétés thermiques. De plus, le thermostat quantique peut être directement appliqué à la matière molle, où les phonons n'existent pas, à cause d'une rupture de la périodicité du système.

## 6.3 Implémentation du thermostat quantique

Nous avons choisi d'utiliser le thermostat quantique développé par Dammak *et al.* pour le calcul des propriétés thermiques. Cette méthode possède un grand potentiel, notamment pour l'étude des systèmes complexes où la maille élémentaire est composée d'un nombre important d'atomes. L'équation du



**Figure 6.6** – Conductivité thermique par la méthode Théorie de Fonctionnelle Densité+ équation de Boltzmann en ligne pleine. Les symboles représentent les valeurs expérimentales pour deux enrichissements isotopiques différents. Extrait de [244]

mouvement pour l'atome  $i$  de notre système s'écrit donc :

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i(t) = \vec{f}_i(t) - m_i \gamma \dot{\vec{r}}_i(t) + \vec{\xi}_i(t), \quad (6.21)$$

avec  $\gamma$  constant et  $\vec{\xi}_i(t)$  la force aléatoire soumise au théorème de fluctuation-dissipation (équation 6.15).

La difficulté de cette méthode est de réussir à générer ces forces aléatoires qui respectent la densité spectrale de puissance de l'oscillateur harmonique quantique. Dans l'article de Dammak *et al.*, l'ensemble des forces aléatoires pour chaque atome doit être généré pour la durée totale de la simulation avant le début de celle-ci. La quantité de mémoire pour stocker toutes ces données est énorme, ce qui limite à la fois la taille des systèmes à simuler et la durée totale du calcul.

Barrat et Rodney [11] ont repris le travail de Dammak *et al.* en optimisant le calcul des forces aléatoires. Elles sont cette fois-ci générées au cours de la simulation, ce qui diminue considérablement la quantité de mémoire nécessaire aux calculs. Ci-dessous est expliqué le calcul des forces aléatoires.

L'idée principale est de construire une force aléatoire  $\xi_i^\alpha(t)$  pour chaque atome  $i$  dans la direction  $\alpha$  possédant une densité spectrale de puissance donnée par  $\theta(\omega, T)$ . Prenons la fonction  $\tilde{H}(\omega, T)$  définie par :

$$\tilde{H}(\omega, T) = \sqrt{\theta(\omega, T)}. \quad (6.22)$$

La transformée de Fourier inverse de  $\tilde{H}(\omega, T)$  est notée  $H(t, T)$ . En convoluant  $H(t, T)$  avec un bruit blanc noté  $r_i^\alpha(t)$ , nous construisons la force aléatoire :

$$\xi_i^\alpha(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(t', T) r_i^\alpha(t - t') dt'. \quad (6.23)$$

Nous vérifions aisément que la densité spectrale de  $\xi_i^\alpha(t)$  est bien  $\theta(\omega, T)$ .

Ci-dessous sont présentées les différentes étapes à implémenter :

#### Étape 1

Il convient premièrement de déterminer le coefficient de frottement  $\gamma$  du terme de frottement. Il doit être suffisamment élevé pour assurer une bonne thermalisation du système mais suffisamment faible pour ne pas affecter le temps de relaxation naturel des phonons.

#### Étape 2

Il faut connaître au préalable la fréquence maximale des phonons présents dans le système étudié, notée  $\nu_{max}^{ph}$ . Afin d'exciter correctement toutes les fréquences de notre système, nous fixons arbitrairement la fréquence maximale de notre force excitatrice à  $\nu_{max}^{force} = 2\nu_{max}^{ph}$ .

#### Étape 3

Sachant que nous ne travaillons pas avec des fonctions continues mais discrètes, le second paramètre clé à choisir est la résolution fréquentielle de la densité spectrale  $\delta\omega = \nu_{max}^{force}/n_f$ , où  $n_f$  est un nombre entier. Plus  $n_f$  sera grand, plus les forces aléatoires auront une densité spectrale de puissance proche de  $\theta(\omega, T)$ . Cependant, la mémoire à prévoir et le temps de calcul seront plus importants, d'où un équilibre à trouver entre ces deux contraintes. Nous discrétisons  $\tilde{H}(\omega, T)$  sur la gamme fréquentielle  $[0, \nu_{max}^{force}]$  pour une température donnée du système et nous la symétrisons de façon à obtenir une transformée de Fourier réelle et symétrique :

$$\tilde{H}_k = \tilde{H}(|k - n_f|\delta\omega, T), k \in \{0..2n_f - 1\}. \quad (6.24)$$

Nous calculons ensuite la transformée de Fourier inverse de  $\tilde{H}(\omega, T)$ , notée  $H_n = H(|n - n_f|\delta t^{force}, T)$  :

$$H_n = (-1)^n \sum_{k=0}^{2n_f-1} \tilde{H}_k \cos\left(\frac{2\pi kn}{2n_f}\right). \quad (6.25)$$

avec  $\delta t^{force} = \pi/\nu_{max}^{force}$ . Il est important de noter que  $\delta t^{force}$  n'est pas forcément égal au pas de temps de la simulation de Dynamique Moléculaire  $\delta t^{MD}$ , mais en sera un multiple. Se référer à l'Étape 3-bis pour voir comment l'équation 6.24 est modifiée lorsque  $\delta t^{force} \neq \delta t^{MD}$ .

Le tableau  $H_n$  est commun à l'ensemble des degrés de liberté du système. Nous n'aurons plus besoin de le modifier par la suite pour le calcul des forces aléatoires.

#### Étape 4

Nous tirons  $2n_f$  nombres aléatoires dans une distribution gaussienne de variance  $\sqrt{\delta t^{force}}$  pour chaque degré de liberté et nous effectuons la convolution pour chaque degré de liberté :

$$\xi_{i,n}^\alpha = \xi_i^\alpha(n\delta t^{force}) = \sum_{k=0}^{2n_f-1} H_k r_{i,n+2n_f-k}^\alpha \pmod{2n_f}, \quad (6.26)$$

où  $n$  n'est pas le pas de temps actuel de la Dynamique Moléculaire mais la  $n$ -ième génération de la force aléatoire. Elle est maintenue constante durant  $\delta t^{force}$ . Initialement,  $n=0$ . Nous avons établi toutes les initialisations de notre simulation.

#### Étape 5

Tous les  $\delta t^{force}$ , nous tirons un nouveau nombre aléatoire à l'indice  $n \pmod{2n_f}$  de chaque tableau de nombres aléatoires et nous effectuons à nouveau la convolution en suivant l'équation 6.26 pour chaque degré de liberté.

*Étape 3-bis* Lorsque  $\delta t^{force} \neq \delta t^{MD}$ , la force aléatoire est constante pendant plusieurs pas de temps de Dynamique Moléculaire pour chaque degré de liberté. Nous faisons donc une convolution artificielle de la force aléatoire avec une fonction porte de largeur  $\delta t^{force}$ . Afin d'enlever cet artefact, il suffit de modifier l'équation 6.24 de la façon suivante :

$$\tilde{H}'_k = \frac{\tilde{H}(|k - n_f|\delta\omega, T)}{C(|k - n_f|\delta\omega)}, k \in \{0..2n_f - 1\}, \quad (6.27)$$

avec

$$C(\omega) = \frac{\sin(\omega\delta t^{force}/2)}{\omega\delta t^{force}/2} \quad (6.28)$$

la transformée de Fourier inverse de la fonction porte.

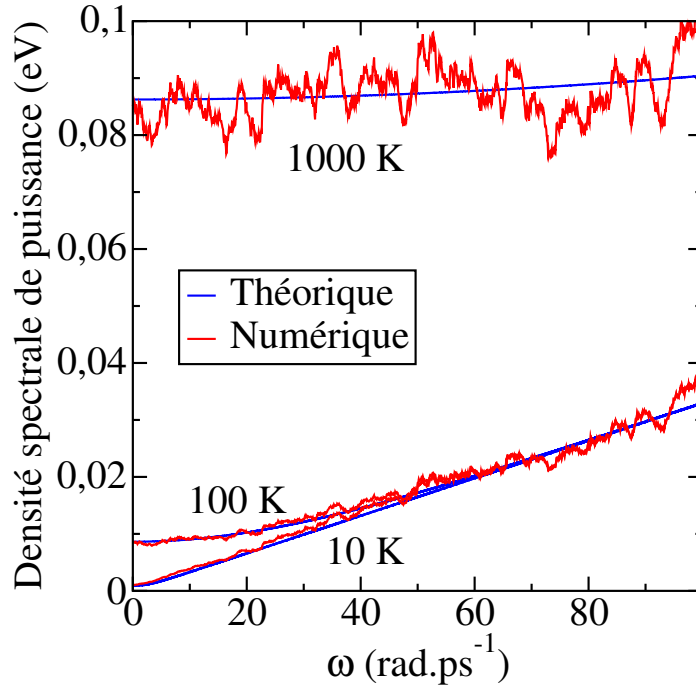
Cet algorithme a été implémenté dans le logiciel LAMMPS sous la forme d'un nouveau "fix" et fonctionne avec l'interface MPI afin de lancer des simulations en multi-processeurs. L'avantage principal de ce choix est de pouvoir se servir des nombreuses fonctionnalités du logiciel en termes de potentiel interatomique, d'ensemble statistique, tout en gardant l'optimisation au niveau du calcul parallèle effectué par l'équipe du Sandia National Laboratories. L'une des plus grandes difficultés rencontrées lors du développement vient du fait que les atomes sont échangés entre les processeurs lors de la simulation, ce qui augmente le temps de communication entre les processeurs.

## 6.4 Validation de l'algorithme du thermostat quantique

Avant d'effectuer de longues simulations pour calculer les propriétés thermiques de différents matériaux, il convient en premier lieu de s'assurer de la bonne implémentation de l'algorithme du thermostat quantique.

### 6.4.1 Vérification de la densité spectrale de puissance des forces aléatoires

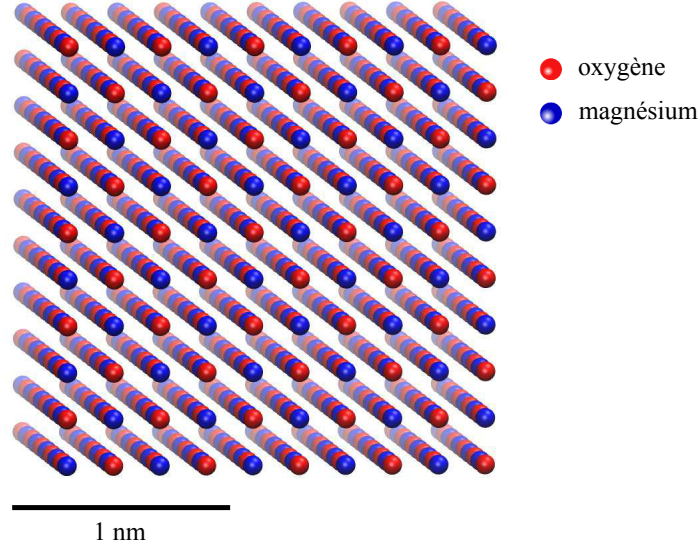
Le premier test vise à vérifier que les forces aléatoires générées par le code sont correctes. Nous imposons  $\omega_{max}^{ph} = 100 \text{ rad.ps}^{-1}$ . 100000 pas de temps sont effectués avec  $\delta t^{force} = 30\delta t^{MD}$  sur 10 atomes. Une moyenne sur les dix atomes est réalisée afin d'avoir une meilleure statistique. En réalité, cette moyenne devrait être faite sur l'ensemble des atomes constituant le système simulé ce qui augmenterait énormément la statistique. Trois températures sont choisies : 10 K, 100 K et 1000 K. La densité spectrale de ces forces est ensuite calculée avec le théorème de Wiener-Kitchine et comparée à l'énergie de l'oscillateur quantique à cette température sur la figure 6.7. Les densités spectrales calculées



**Figure 6.7** – Densité spectrale de puissance de la force aléatoire exercée sur un atome obtenue numériquement et théoriquement à  $T = 10 \text{ K}$ ,  $100 \text{ K}$  et  $1000 \text{ K}$ .

numériquement et théoriquement sont identiques quelle que soit la température demandée sur l'ensemble de la gamme de fréquences. Ainsi, tous les phonons, quelle que soit leur fréquence propre, seront excités avec la bonne densité spectrale d'énergie. Nous remarquons tout de même qu'à haute température, les fluctuations de la densité spectrale numérique sont élevées car peu d'atomes sont considérés et l'énergie par mode devient grande (figure 6.2). Ceci valide le bon comportement du thermostat quantique.





**Figure 6.8** – Structure d’un cristal d’oxyde de magnésium composé de cinq mailles conventionnelles dans les trois directions de l’espace.

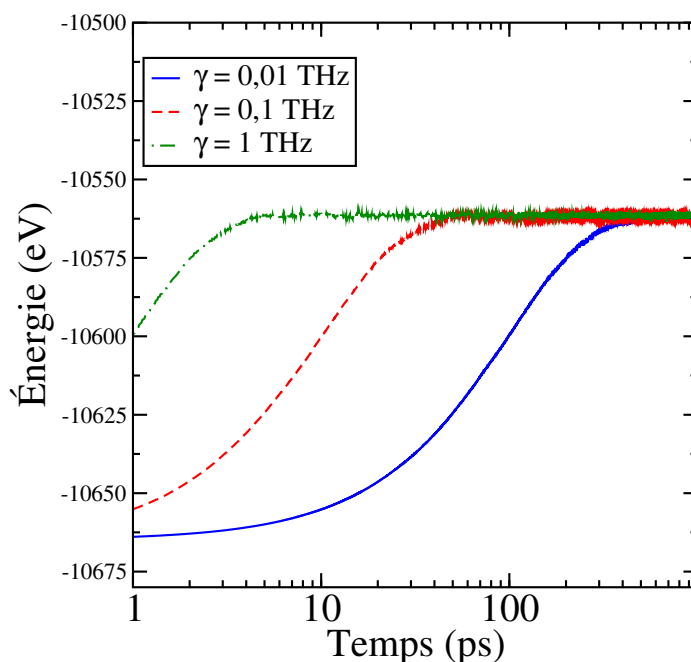
#### 6.4.2 Influence des différents paramètres du thermostat quantique

Connectons maintenant le thermostat quantique à un système plus réaliste. Nous choisissons en premier lieu un cristal massif d’oxyde de magnésium  $\text{MgO}$ . Dammak *et al.* ayant réussi à valider le fonctionnement du thermostat quantique sur un cristal de  $\text{MgO}$ , il nous a semblé raisonnable de repartir avec le même système avant d’en considérer de nouveaux. Ce cristal ionique possède la même structure que le cristal de chlorure de sodium, à savoir que les atomes d’oxygène ont un réseau de Bravais cubique à faces centrées et que les atomes de magnésium en occupent les sites octaédriques. Dans toute la suite de ce chapitre, le cristal est isotrope et composé de cinq mailles conventionnelles dans chaque direction de l’espace (figure 6.8). 1000 atomes au total composent le système et des conditions aux limites sont imposées dans les trois directions de l’espace. Le cristal est composé d’anions  $\text{O}^{1,4-}$  et de cations  $\text{Mg}^{1,4+}$ . Les forces principales sont donc de type électrostatique avec un potentiel de Buckingham supplémentaire. Le potentiel interatomique utilisé a été développé par Matsui *et al.* [155]. Il est présenté en détail dans la partie A.4.

Le pas de temps est fixé à 1 fs et la relaxation du système se fait sur 1 ns avec le thermostat quantique.

Commençons par étudier l’influence du coefficient de frottement  $\gamma$  sur l’énergie totale du système. Nous nous plaçons à une température de 300 K, avec une résolution  $n_f$  de 1000 et  $\nu_{max}^{ph} = 30$  THz. Nous calculons l’énergie totale moyenne sur 400000 pas de temps pour chaque valeur de  $\gamma$  pour 20 simulations indépendantes. L’incertitude correspond à l’écart-type sur ces 20 simulations.

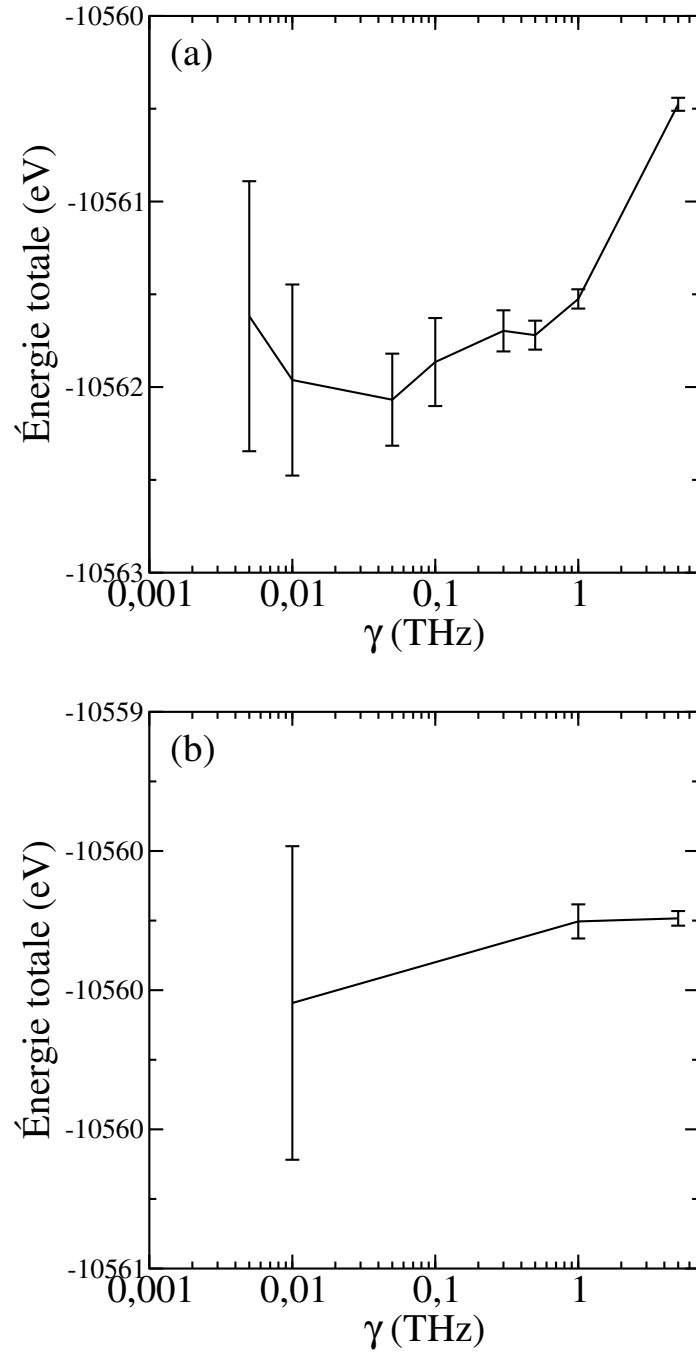




**Figure 6.9** – Thermalisation d'un cristal d'oxyde de magnésium couplé au thermostat quantique pour différentes valeurs du coefficient de frottement.

Attardons-nous tout d'abord sur la phase de thermalisation du système, excité par le thermostat quantique à partir d'une température nulle. La figure 6.9 montre l'évolution temporelle de l'énergie totale pour  $\gamma$  égal à 0,01 THz, 0,1 THz et 1 THz correspondant respectivement à un temps d'amortissement de 100 ps, 10 ps et 1 ps. Le régime permanent est bien atteint après un temps égal à cinq fois le temps d'amortissement du thermostat, ce qui est une preuve supplémentaire de la stabilité de notre algorithme.

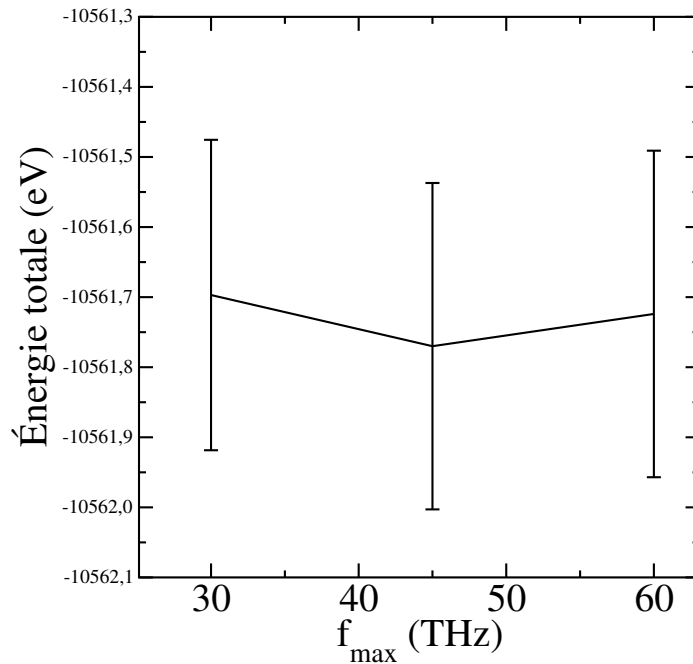
La figure 6.10.a. montre que, tant que  $\gamma$  est inférieur à 0,5 THz, l'énergie du système reste inchangée. Cependant, l'incertitude diminue quand  $\gamma$  augmente. Nous voyons ici qu'il faut faire un compromis entre des données stables et une grande précision sur l'énergie totale du système. Les mêmes conclusions peuvent être tirées pour un thermostat classique sur la figure 6.10.b., même si l'énergie totale est moins dépendante de  $\gamma$  qu'avec le thermostat quantique. Nous choisissons dans la suite de réaliser nos simulations avec un coefficient de frottement de 0,05 THz, correspondant à un temps d'amortissement de 20 ps.



**Figure 6.10** – Influence du coefficient de frottement  $\gamma$  sur l'énergie totale du système ; (a) avec un thermostat quantique à  $T = 300$  K ; (b) avec un thermostat classique de Langevin à  $T = 410$  K.

$\nu_{max}^{ph}$  correspond à la fréquence maximale observable dans le spectre des phonons.

Nous savons que la fréquence de coupure est aux alentours de 20-25 THz [199, 24, 74]. À partir de cette donnée, comme le montre la figure 6.7, l'algorithme va générer des forces aléatoires avec une densité spectrale égale à l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique sur une gamme de fréquences délimitée par  $\nu_{max}^{force}$ . La figure 6.11 donne l'évolution de l'énergie totale du système pour différentes valeurs de  $\nu_{max}^{force}$ . Comme attendu, lorsque  $\nu_{max}^{force}$  est supérieure à  $\nu_{max}^{ph}$ , les phonons sont correctement excités et l'énergie totale est constante. Nous continuerons par la suite avec  $\nu_{max}^{force} = 2 \nu_{max}^{ph}$ .



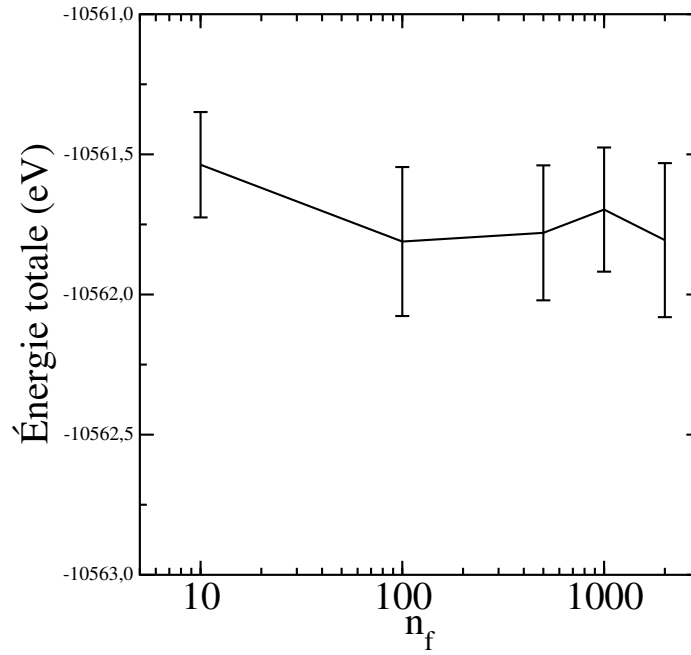
**Figure 6.11** – Influence de la fréquence de coupure de la force aléatoire sur l'énergie totale du système.

Le dernier aspect à étudier est la résolution fréquentielle  $n_f$  de notre thermostat. Il s'agit du paramètre clé qui gère la mémoire et la rapidité dont aura besoin l'algorithme pour générer les forces aléatoires. La gamme fréquentielle du thermostat est de 60 THz et les résolutions fréquentielles considérées sont de 10, 100, 500, 1000 et 2000 points sur ce spectre. Le tableau 6.1 donne un ordre de grandeur des durées des simulations pour 1 000 000 de pas de temps. Même si le temps de calcul n'est pas linéaire avec  $n_f$  et n'est pas monotone (ce

nombre de points	10	100	500	1000	2000
temps de simulation (en min)	33	32	35	40	43

**Table 6.1** – Temps de la simulation en fonction de la résolution fréquentielle du thermostat.

ne sont pas les mêmes processeurs avec les mêmes capacités qui ont effectué les calculs), nous concluons qu'il faut choisir une discrétisation suffisamment faible pour ne pas engendrer un temps de calcul trop important sur le super-calculateur. L'énergie totale en fonction de  $n_f$  est donnée sur la figure 6.12. À partir de  $n_f = 100$ , l'énergie devient constante. Comme toujours en simulation, il faut trouver un compromis entre rapidité et précision. Nous avons opté pour  $n_f = 1000$  pour nous assurer de la bonne précision du code.



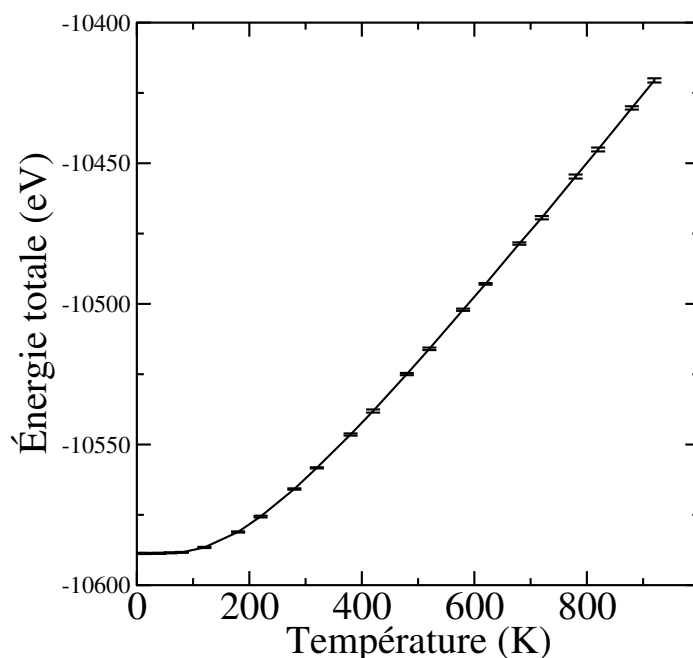
**Figure 6.12** – Influence de la résolution fréquentielle du spectre  $n_f$  sur l'énergie totale du système.

### 6.4.3 Capacité calorifique à volume constant d'un cristal de MgO

Maintenant que nous avons testé le comportement de notre algorithme, nous allons pouvoir le confronter à des données expérimentales. Pour cela, nous nous intéressons au calcul de la capacité calorifique du cristal de MgO précédemment décrit avec les paramètres du thermostat quantique choisis dans la partie précédente.

La méthode sélectionnée pour ce calcul est l'exacte application de l'équation 6.4. Nous calculons l'énergie totale du système pour différentes températures puis nous effectuons une dérivée en fonction de la température pour obtenir la capacité calorifique à volume constant. La figure 6.13 montre l'évolution de l'énergie totale du cristal en fonction de la température.

Comme attendu, un palier correspondant à l'énergie de point-zéro du cristal ex-



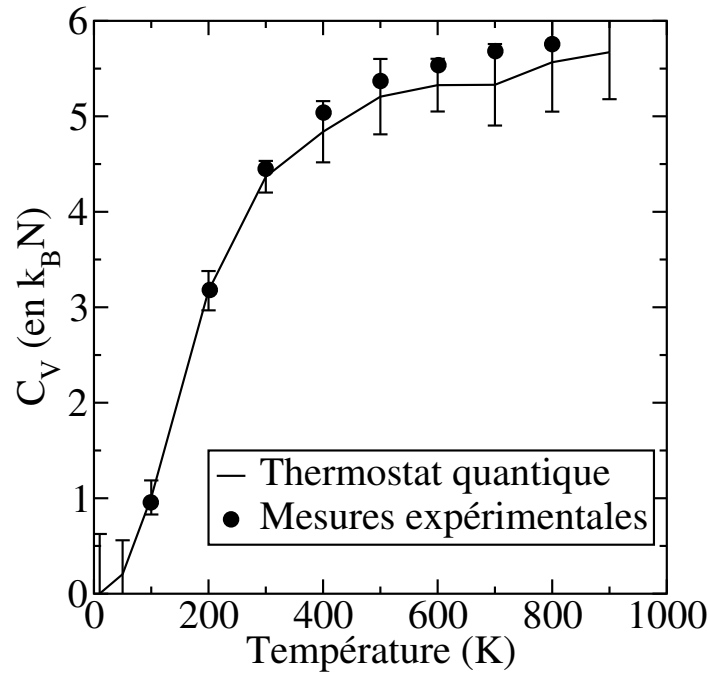
**Figure 6.13** – Énergie totale d'un cristal massif d'oxyde de magnésium en fonction de la température obtenue par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique.

iste à faible température. Lorsque la température augmente, un comportement linéaire apparaît dû à l'activation thermique des niveaux d'états plus énergétiques. Nous nous apercevons également que les barres d'erreur sont petites comparées à la variation de l'énergie avec la température ce qui nous permet de dériver sans faire "exploser" l'erreur sur la capacité calorifique. Elle est calculée par dérivée centrée afin de diminuer autant que possible l'incertitude sur son estimation.

La figure 6.14 compare la capacité calorifique du cristal d'oxyde de magnésium en fonction de la température avec les mesures expérimentales [4]. À faible température,  $C_V$  décroît vers 0, comme la théorie quantique l'impose. À haute température,  $C_V$  converge vers  $6Nk_B$ , où  $N$  représente le nombre de mailles élémentaires composant le système, et 6 le nombre de degrés de liberté dans la maille élémentaire. L'accord entre expérience et simulation est satisfaisant sur l'ensemble des températures considérées et permet de valider définitivement l'implémentation du thermostat quantique pour le calcul de la capacité calorifique.

## 6.5 Conclusion

Nous avons implémenté la méthode du thermostat quantique de Langevin pour inclure la statistique quantique de Bose-Einstein dans les calculs de Dynamique



**Figure 6.14** – Capacité calorifique d’un cristal massif d’oxyde de magnésium en fonction de la température obtenue par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique et par mesures expérimentales [4].

Moléculaire. L’avantage de cette méthode est de pouvoir simuler des systèmes complexes non cristallins avec une grande efficacité. L’algorithme développé a été validé avec notamment le calcul de la capacité calorifique d’un cristal d’oxyde de magnésium. Le comportement quantique à basse température est retrouvé avec la dépendance en  $T^3$  de la capacité calorifique proche de 0 K. Maintenant que nous nous sommes assurés du bon comportement du thermostat quantique, nous allons l’appliquer sur des cas concrets où il est nécessaire de prendre en compte la statistique quantique de Bose-Einstein.



## Chapter 7

# Thermostat quantique et Dynamique Moléculaire à basse température

---

<b>7.1</b>	<b>Conductivité thermique et thermostat quantique</b>	<b>242</b>
7.1.1	Méthode basée sur la décomposition en modes normaux	242
7.1.2	Méthode de Green-Kubo	246
7.1.3	Méthode basée sur la Dynamique Moléculaire Non Équilibre	251
<b>7.2</b>	<b>Transition de phase des systèmes biologiques par Dynamique Moléculaire</b>	<b>252</b>
7.2.1	Présentation des bicouches lipidiques	252
7.2.2	Transition de phase des membranes lipidiques	254
7.2.3	Changement de phase pour l'administration ciblée de médicaments	255
7.2.4	Détection de transition de phase par Dynamique Molé- culaire avec thermostat quantique	256
<b>7.3</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>264</b>

---



Le thermostat quantique de Langevin permet de prendre en compte la statistique de Bose-Einstein dans les simulations de Dynamique Moléculaire. Cet aspect est extrêmement intéressant, notamment pour l'étude des propriétés thermiques à basse température. Par basse température, nous entendons la température inférieure à la température de Debye du matériau. Deux études seront menées dans ce chapitre.

Nous nous attarderons en premier lieu sur le calcul de la conductivité thermique grâce au thermostat quantique. À basse température, nous avons vu que la capacité thermique dépend fortement de la température du système. Les temps de relaxation des phonons dépendent, quant à eux, de la population de chaque mode de vibration. Deux types de calcul seront employés dans cette partie. La première méthode est basée sur le calcul de la conductivité thermique à partir du spectre des temps de relaxation et la seconde sur la méthode de Green-Kubo. Nous nous intéresserons dans un second temps à la détection de transition de phase dans des systèmes biologiques. En effet, la présence d'atomes de carbone et d'hydrogène induit des modes de très hautes fréquences qui ne peuvent être considérés comme classiques à température ambiante. Nous présenterons l'importance de pouvoir prédire les transitions de phase dans les bicouches lipidiques. Nous utiliserons ensuite le thermostat quantique afin d'exciter avec la bonne probabilité les modes de vibration de ce système organique.

## 7.1 Conductivité thermique et thermostat quantique

Sachant que le thermostat quantique fonctionne bien pour le cristal d'oxyde de magnésium, nous continuerons avec ce système. Les mêmes paramètres et structures sont utilisés que dans le chapitre précédent. Deux méthodes sont employées pour tenter de calculer les conductivités thermiques.

### 7.1.1 Méthode basée sur la décomposition en modes normaux

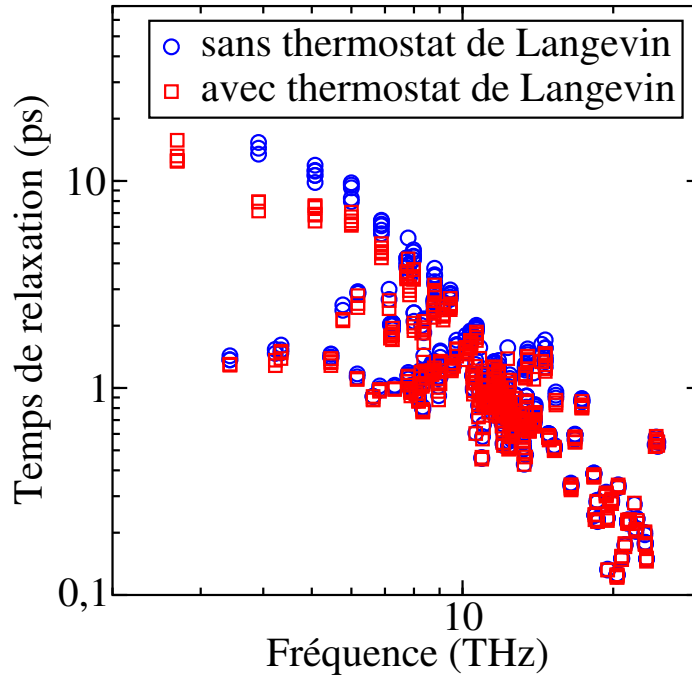
La conductivité thermique peut s'écrire comme la somme sur l'ensemble des modes du cristal du produit de la capacité calorifique par la vitesse de groupe au carré par le temps de relaxation (équation 6.20).

- La capacité thermique totale du système est bien simulée même si nous n'avons pas accès à la capacité calorifique par mode.
- La vitesse de groupe peut facilement être déterminée par Dynamique de Réseau.
- Il nous resterait plus qu'à calculer le temps de relaxation de chaque mode du cristal. Ceci peut être réalisé par la méthode de la décomposition en modes normaux décrite dans la partie 1.3.3.5 en analysant la largeur fréquentielle de la densité spectrale en énergie de chaque mode lorsque le système est à l'équilibre.

Nous nous plaçons à une température du thermostat quantique de 100 K suffisamment basse pour avoir des effets quantiques notables mais suffisamment

élevée pour avoir des temps de relaxation raisonnablement faibles dans le cas de la Dynamique Moléculaire classique.

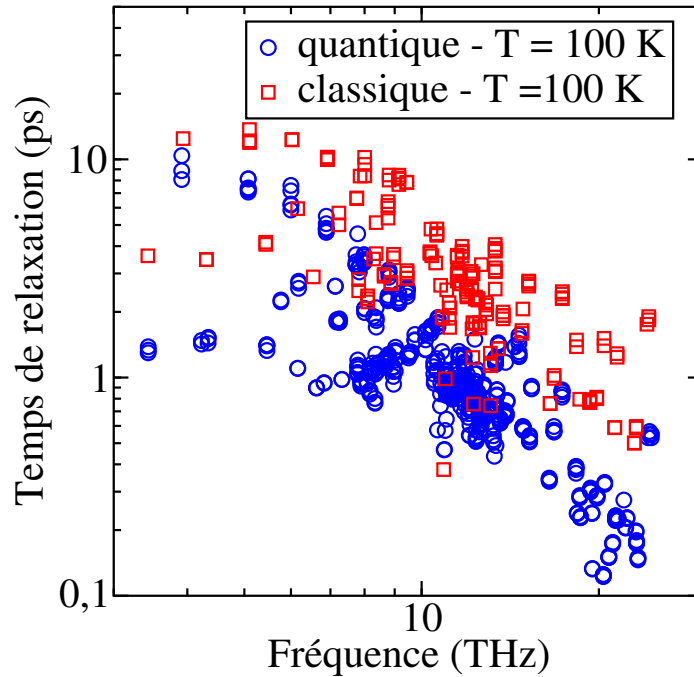
Il est important de noter que la température du thermostat quantique n'est pas égale à la température cinétique, sauf lorsque la loi de Dulong et Petit est vérifiée, c'est-à-dire à haute température. Par exemple, dans le cas du cristal d'oxyde de magnésium, une température du thermostat quantique de 100 K correspond à une température cinétique de 302 K.



**Figure 7.1** — Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d'oxyde de magnésium avec et sans thermostat de Langevin classique.  $\gamma = 0,05$  THz correspond à un temps d'amortissement de 20 ps.

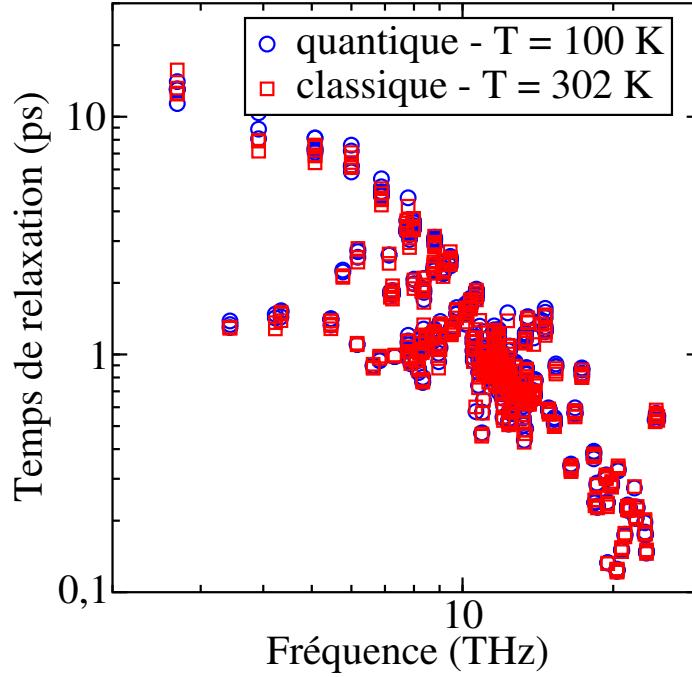
Avant de s'intéresser au cas du thermostat quantique, commençons par observer l'influence d'un thermostat sur les temps de relaxation. La figure 7.1 montre les temps de relaxation dans l'ensemble microcanonique, c'est-à-dire sans thermostat, puis en présence d'un thermostat de Langevin classique avec le même  $\gamma$  que pour le thermostat quantique. La température cinétique est de 302 K et 20 moyennes d'ensemble ont été réalisées pour chacun des cas. Les modes dont le temps de relaxation est inférieur à 3 ps ne sont pas affectés par la présence du thermostat. Par contre, le thermostat limite les grands temps de relaxation à une valeur de l'ordre de  $1/\gamma$ . Mais globalement, la présence du thermostat classique ne perturbe que très peu les temps de relaxation. Si besoin, il est possible d'augmenter le temps d'amortissement du thermostat pour ne pas affecter les modes.

Les temps de relaxation sont maintenant calculés en présence d'un thermostat quantique à 100 K puis d'un thermostat de Langevin classique à 100 K. Comme cela est présenté sur la figure 7.2, dans le cas quantique, les temps de relaxation sont bien plus faibles que dans le cas classique car la température cinétique est bien plus élevée dans le cas quantique.



**Figure 7.2** – Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d'oxyde de magnésium dans le régime quantique avec le thermostat quantique à  $T = 100$  K et dans le régime classique avec un thermostat de Langevin classique à  $T = 100$  K.

Comparons maintenant les résultats précédents du thermostat quantique avec un thermostat de Langevin classique dont la température cinétique est fixée à 302 K, comme dans le cas quantique. Nous constatons sur la figure 7.3 que les temps de relaxation sont identiques dans les deux cas. Lorsque le système est connecté au thermostat quantique à une température  $T$ , il agit de façon classique mais à une température  $T_{cin}$ . Par "agir de façon classique", nous voulons dire que l'équipartition de l'énergie est vérifiée et que tous les modes sont excités de la même façon, quelle que soit leur fréquence propre. En effet, Turney *et al.* [230] ont montré que les temps de relaxation dépendent fortement de l'occupation des niveaux d'énergie. Dans le régime quantique, les modes de haute fréquence ne sont que très peu peuplés, ce qui favorise les processus de diffusion  $\omega \rightarrow \omega' + \omega''$ . Il s'agit d'une désintégration des phonons de haute énergie en deux phonons d'énergie plus basse. Ceci devrait conduire à une diminution des temps de relaxation. De même, à basses fréquences, les



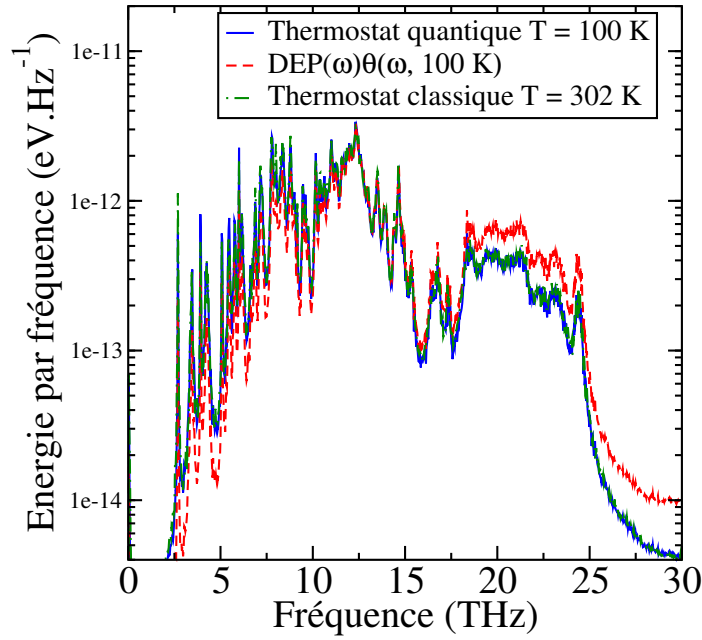
**Figure 7.3** – Comparaison des temps de relaxation des phonons dans un cristal d’oxyde de magnésium dans le régime quantique avec le thermostat quantique à  $T = 100\text{ K}$  et dans le régime classique avec un thermostat de Langevin classique à  $T = 302\text{ K}$ .

processus  $\omega + \omega' \rightarrow \omega''$  produisant un phonon de plus haute fréquence devraient être inhibés dans le cas quantique, ce qui devrait rallonger la durée de vie des phonons de basse fréquence. Aucune de ces deux conclusions n’est observée dans nos résultats.

Afin de corroborer notre hypothèse selon laquelle un système soumis au thermostat quantique vérifie tout de même le théorème d’équipartition de l’énergie, nous allons calculer l’énergie par fréquence de notre cristal d’oxyde de magnésium :

$$E(\omega) = \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{\alpha=\{x,y,z\}} \frac{1}{2} m_i |v_i^\alpha(\omega)|^2, \quad (7.1)$$

avec  $N_{at}$  le nombre d’atomes dans le système. Cette expression s’apparente au calcul de la densité d’états des phonons (DEP). Elle n’est cependant pas normalisée par  $k_B T$  qui, dans le cas classique, correspond à l’énergie d’un mode. Nous traçons sur la figure 7.4 l’énergie par fréquence lorsque le système est couplé au thermostat quantique à  $T = 100\text{ K}$ , au thermostat de Langevin classique à  $T = 302\text{ K}$ . Nous les comparons ensuite à l’énergie théorique par fréquence, qui correspond au produit de la densité d’états des phonons par l’énergie d’un oscillateur quantique à  $T = 100\text{ K}$ . L’énergie par fréquence avec le thermostat quantique à  $100\text{ K}$  est identique à celle avec le thermostat classique à  $302\text{ K}$ .



**Figure 7.4** – Énergie par fréquence correspondant au produit de la densité d'états des phonons par l'énergie du mode obtenue avec le thermostat quantique à  $T = 100$  K, théoriquement à  $T = 100$  K et avec le thermostat de Langevin classique à  $T = 302$  K.

Comme le montre la courbe théorique, l'énergie par fréquence devrait être plus élevée pour les phonons optiques et plus faible à basse fréquence. Nous voyons ici resurgir le problème des fuites quantiques dont nous avons discuté dans la partie 6.2.1. Le demi-quantum, qui est normalement propre à chaque mode, est transféré des phonons de haute fréquence vers ceux de basse fréquence. Ceci est causé par le caractère classique de l'anharmonicité des interactions qui couplent les différents phonons entre eux. Le thermostat n'arrive pas à imposer la densité spectrale d'énergie de l'oscillateur harmonique quantique. Nous restons dans le régime classique mais à une température cinétique plus élevée que la température du thermostat. Nous ne pouvons pas calculer les vrais temps de relaxation avec le thermostat quantique.

Devant cet échec, nous avons tout de même voulu savoir si d'autres méthodes pouvaient être appliquées pour calculer les conductivités thermiques du cristal de MgO avec le thermostat quantique.

### 7.1.2 Méthode de Green-Kubo

La méthode de Green-Kubo est basée sur le théorème de la réponse linéaire, présenté dans la section 1.3.3.3. En imposant une différence de température dans notre système, un flux thermique est créé. Connaissant le flux dans notre système, nous pouvons calculer son autocorrélation et appliquer le formalisme détaillé dans la section 1.69. Nous nous plaçons cette fois-ci à une température

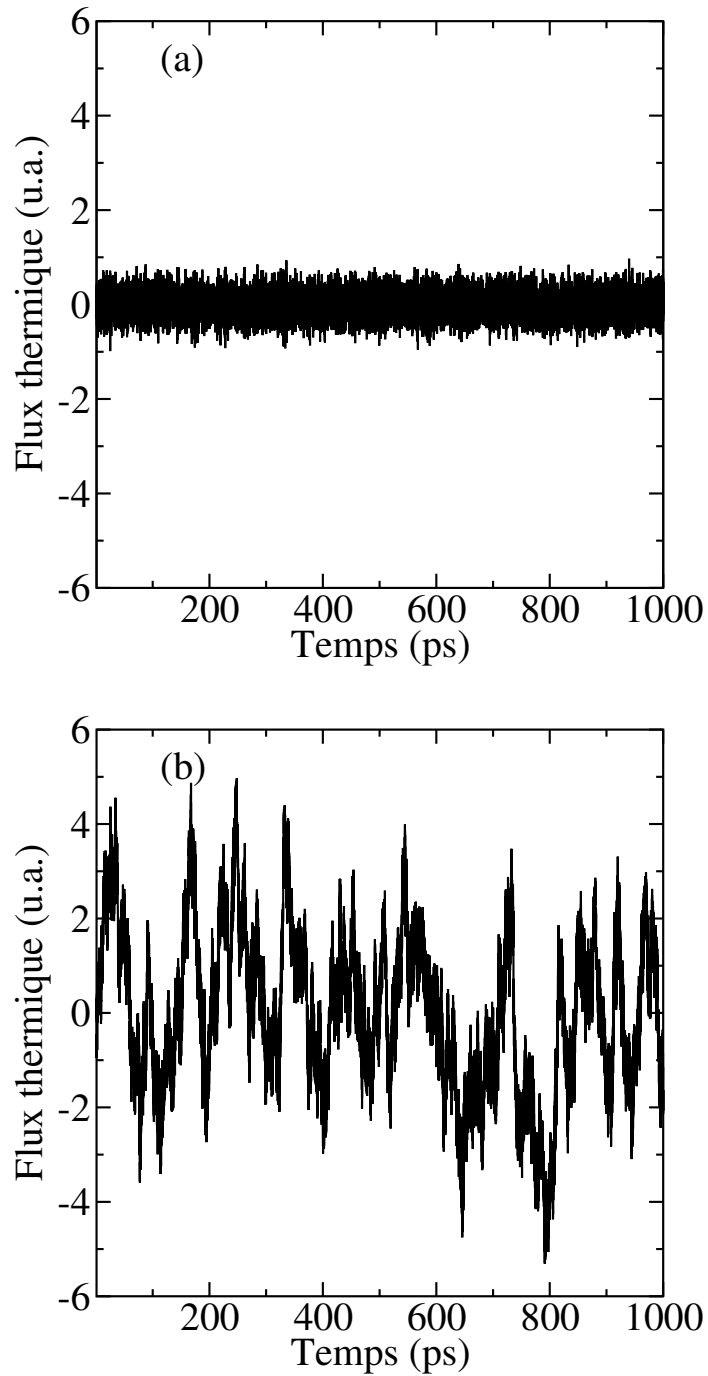
de 600 K (au-delà de la température de Debye du MgO) afin d'évaluer si le thermostat quantique est capable de donner les mêmes résultats que dans le régime classique. Après une phase de mise à l'équilibre de 1 ns, nous enregistrons durant 1 ns le flux thermique dans chaque direction de l'espace afin de calculer son autocorrélation. Nous nous sommes assurés que 20 moyennes d'ensemble étaient suffisantes pour obtenir des résultats convergés. Le cristal étant isotrope selon x, y et z, nous calculons la valeur moyenne des éléments diagonaux du tenseur de conductivité thermique.

Voyons au préalable l'influence que peut avoir un thermostat classique sur l'évolution temporelle du flux thermique lorsque le système est à l'équilibre. Sur la figure 7.5.a., ce dernier évolue dans l'ensemble microcanonique (sans thermostat) et le flux thermique fluctue autour de la valeur zéro. Ceci prouve que le système est bien à l'équilibre après 1 ns de thermalisation.

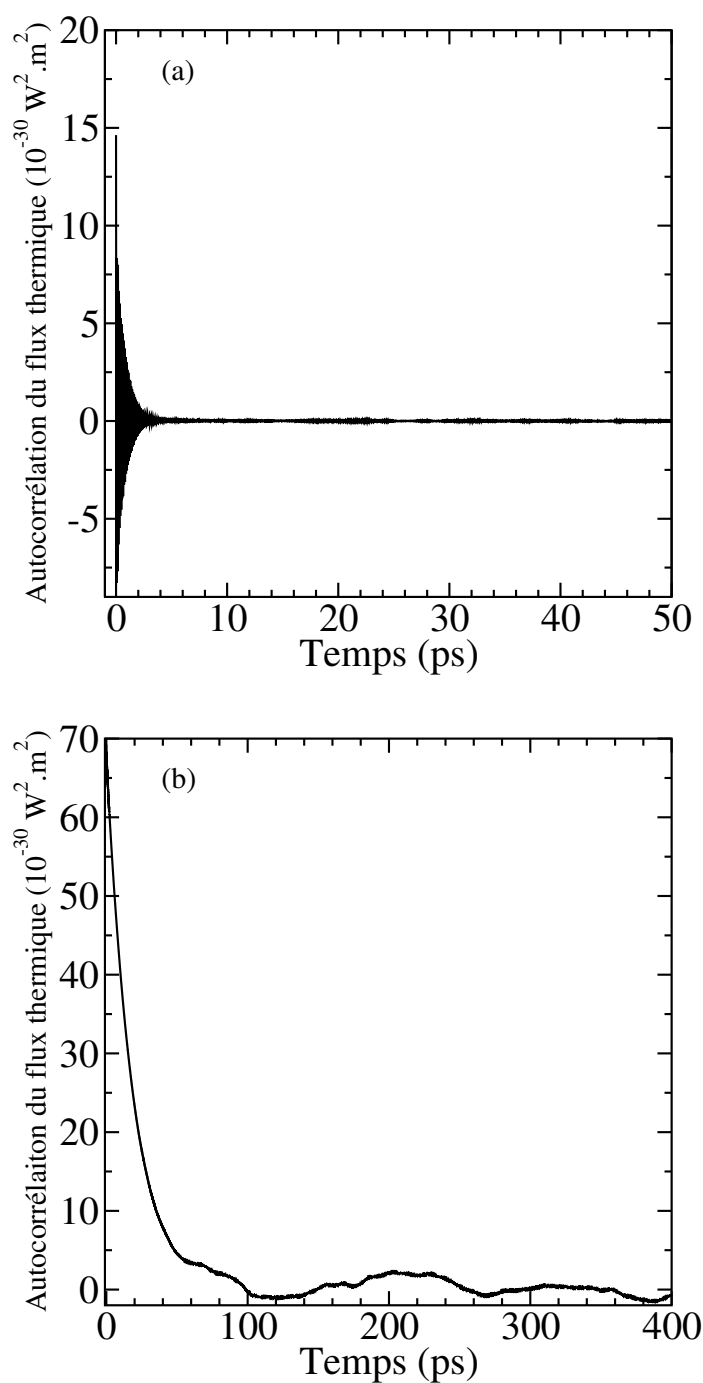
L'autocorrélation du flux thermique est donnée sur la figure 7.6.a. Elle décroît en quelques picosecondes, correspondant à l'ordre de grandeur des temps de relaxation calculés dans la partie 7.1.1. Étant à plus haute température que précédemment, il est logique que ce temps de décroissance de l'autocorrélation soit plus court. L'intégrale de l'autocorrélation donnant la conductivité thermique est tracée sur la figure 7.7.a. L'intégrale converge après une vingtaine de picosecondes vers une valeur de conductivité thermique de  $19,25 \pm 2,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Slack *et al.* [206] ont trouvé expérimentalement une conductivité thermique d'environ  $23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et Stackhouse *et al.* [209] ont calculé à partir de la Dynamique Moléculaire Non Équilibre avec un potentiel ab-initio une valeur de  $24 \pm 5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . La valeur que nous obtenons est légèrement inférieure aux données de la littérature, sûrement à cause de l'emploi d'un potentiel empirique mais celle-ci reste acceptable.

Connectons maintenant le système à un thermostat de Langevin classique à la même température et avec un coefficient de frottement de 0,05 THz. Le flux obtenu sur la figure 7.5.b. a une structure différente de celui de l'ensemble microcanonique. Ses fluctuations sont plus lentes et de plus grande amplitude. L'emploi d'un thermostat influence grandement les propriétés du flux thermique, même si les temps de relaxation ne sont pas affectés. Ceci est encore plus visible sur la figure 7.6.b. où l'autocorrélation du flux a une décroissance vers 0 en un temps caractéristique de 100 ps, soit cinq fois le temps d'amortissement du thermostat. De plus, l'autocorrélation prend des valeurs dix fois plus élevées que dans le cas microcanonique. La valeur de la conductivité thermique calculée (supérieur à  $100\,000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) n'a donc pas de sens physique, comme le montre la figure 7.7.b.

Les mêmes conclusions peuvent être données pour le thermostat quantique, comme le montre la figure 7.7.b. En conclusion, nous ne pouvons pas employer la méthode de Green-Kubo en présence d'un thermostat, qu'il soit classique ou quantique, même si les temps de relaxation des phonons ne sont pas affectés par la présence des forces aléatoires.

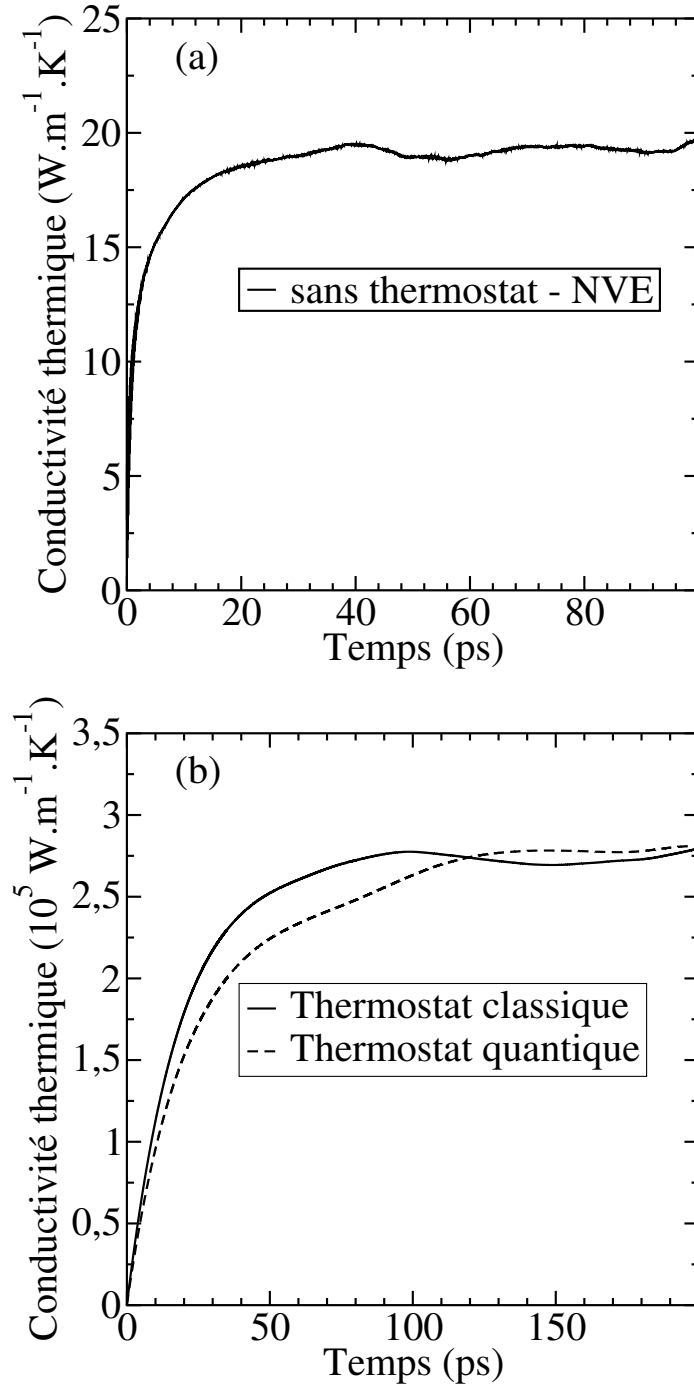


**Figure 7.5** – Évolution temporelle du flux thermique dans un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique (sans thermostat), (b) avec un thermostat de Langevin classique.



**Figure 7.6** – Autocorrélation du flux thermique dans un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique, sans thermostat, (b) avec un thermostat de Langevin classique.





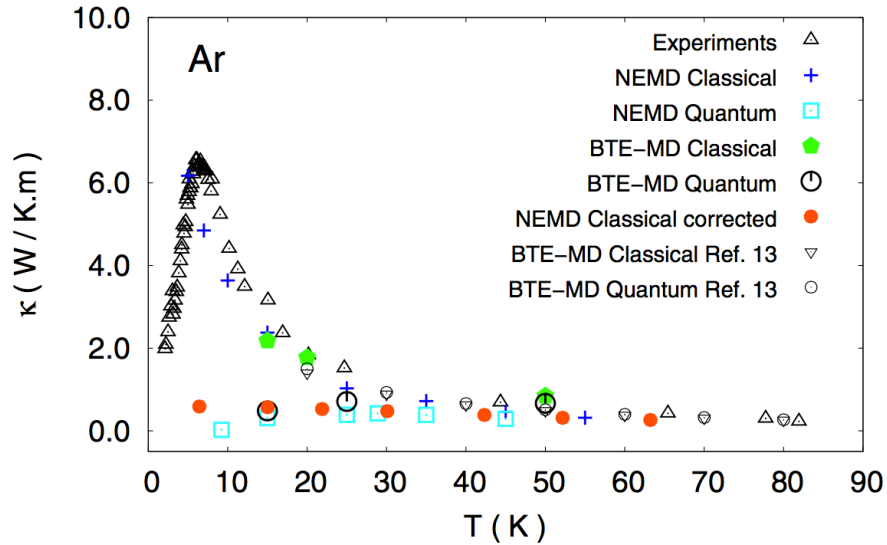
**Figure 7.7** – Conductivité thermique d'un cristal d'oxyde de magnésium à 600 K (a) dans l'ensemble microcanonique, sans thermostat, (b) avec un thermostat de Langevin classique et un thermostat quantique.

### 7.1.3 Méthode basée sur la Dynamique Moléculaire Non Équilibre

Au moment où nous nous apercevions que le thermostat quantique n'arrivait à imposer la distribution quantique en énergie (à cause des fuites d'énergie du point-zéro), Bedoya *et al.* [14] ont publié un article sur le thermostat quantique et sont arrivés aux mêmes conclusions que nous.

Ils ont simulé un cristal d'argon en utilisant la Dynamique Moléculaire Non Équilibre. Une extrémité du système est connectée à un premier thermostat quantique à une température  $T_g$  et l'autre extrémité à un second thermostat quantique de température  $T_d < T_g$ . Le reste du système n'est pas en contact avec un thermostat. Après une longue phase de mise à l'équilibre, les auteurs ont vérifié que la partie non couplée au thermostat quantique possédait la même énergie par fréquence que dans le cas couplé.

Ils ont également montré la fuite d'énergie du demi-quantum et l'évolution classique du système mais à une température cinétique plus élevée. La figure 7.8 montre les conductivités thermiques calculées avec thermostat classique et quantique et les comparent aux valeurs expérimentales. Nous observons



**Figure 7.8** – Conductivité thermique d'un cristal d'argon obtenue par Dynamique Moléculaire Non Équilibre avec thermostat quantique. Les triangles représentent les points expérimentaux, les carrés cyan ceux avec thermostat quantique et les croix bleues ceux avec thermostat classique (extrait de [14]).

l'incapacité du thermostat quantique à calculer correctement la conductivité thermique lorsque l'anharmonicité dans le système est élevée, c'est-à-dire lorsque les interactions entre phonons sont importantes.

Malgré ces conclusions, Savin *et al.* [196] et Kosevich *et al.* [118] ont réussi à imposer une distribution quantique dans des systèmes à faible dimension tels

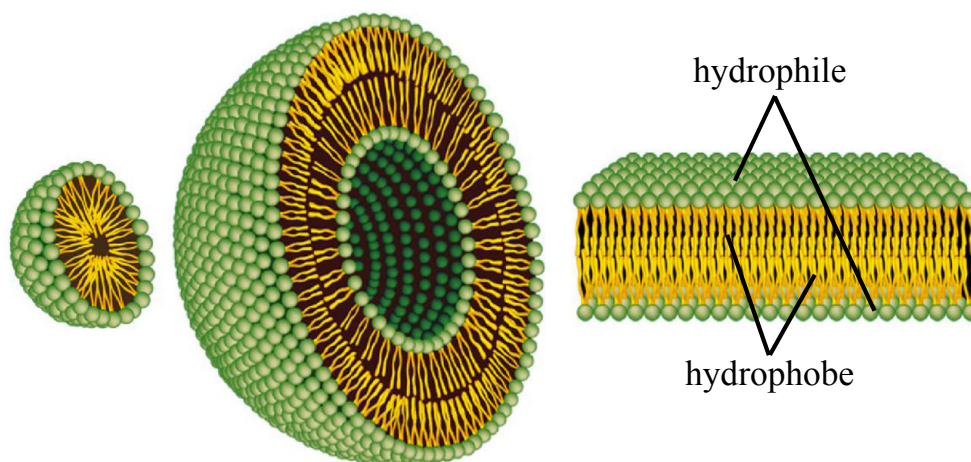
que des nanotubes de carbone et à calculer leur conductivité thermique. Il semble cependant qu'ils ne prennent pas en compte le demi-quantum d'énergie dans leur simulation, posant certains problèmes dans la définition des températures et des flux. Il est important de noter que ces systèmes ont un faible taux d'anharmonicité. Ces auteurs retrouvent bien une diminution de la conductivité thermique à faible température due à l'évolution de la capacité calorifique. Malheureusement, aucune comparaison quantique-classique à haute température ou avec une expérience ne permet de valider complètement leurs résultats. En conclusion, le thermostat quantique ne permet pas de calculer les propriétés thermiques de réels matériaux où l'anharmonicité du potentiel joue un rôle prépondérant. Il reste les méthodes présentées dans la partie 6.2.2 pour effectuer ce calcul. Mais elles ne permettent pas de considérer des systèmes complexes comme pourrait le faire la Dynamique Moléculaire. La problématique reste ouverte à de futurs développements.

## 7.2 Transition de phase des systèmes biologiques par Dynamique Moléculaire

Nous avons vu dans les parties précédentes que le thermostat quantique est capable de calculer avec une grande précision la capacité calorifique d'un cristal d'oxyde de magnésium. Nous nous tournons maintenant vers l'étude de transition de phase par Dynamique Moléculaire détectable par mesure de la capacité calorifique. Les systèmes biologiques, composés d'un grand nombre de molécules différentes, possèdent des changements de phase complexes à appréhender expérimentalement. Nous nous intéressons plus spécifiquement à la transition de phase de couches lipidiques en Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique.

### 7.2.1 Présentation des bicouches lipidiques

Une bicouche lipidique est un agencement particulier de phospholipides qui, comme son nom l'indique, vont former deux couches de lipides et créer trois interfaces. Un phospholipide est une molécule comportant différentes fonctions chimiques, dont une fonction acide phosphorique. Elle est composée d'une tête polaire, qui est donc hydrophile et interagit fortement avec les solvants polaires tels que l'eau, et d'une ou deux queues hydrophobes, qui interagissent entre elles par des interactions de Van der Waals. Les phospholipides dispersés en phase aqueuse vont s'auto-organiser selon différentes structures schématisées sur la figure 7.9. Pour des phospholipides mono-chaînes, la tête polaire a un encombrement stérique plus important que la chaîne. Ils auront tendance à former des micelles (structure de droite sur la figure). La tête est en contact avec l'eau et les chaînes sont à l'intérieur de la micelle et interagissent entre elles. Pour des phospholipides multi-chaînes, une structure en liposome (structure du

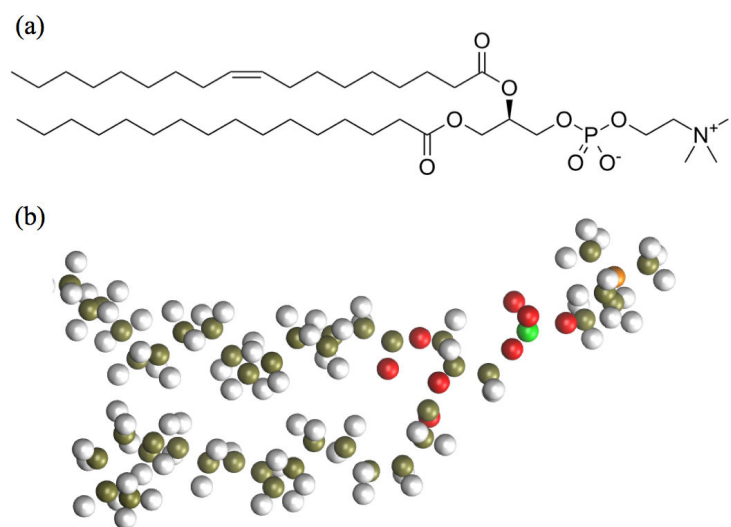


**Figure 7.9** – Schéma d'un micelle (à gauche), d'un liposome (au milieu) et d'une bicouche lipidique (à droite) (extrait de l'article [26]).

milieu) ou bicouche lipidique (structure de droite) est favorisée. À nouveau, les têtes définissent les frontières de la structure et les chaînes se retrouvent au coeur de l'agencement. Une bicouche lipidique possède une structure plane, alors que le liposome est en réalité un agencement sphérique d'une ou plusieurs bicouches lipidiques concentriques.

Il existe une très grande variété de phospholipides dans la nature avec des têtes plus ou moins polaires, des queues saturées ou insaturées et de longueur variable. Ceci influence grandement les propriétés émergentes des bicouches lipidiques telles que leur température de changement de phase ou leur perméabilité. De plus, elles ne sont pas en général composées d'un seul type de lipides, mais d'une multitude, ce qui rend l'interprétation des résultats encore plus complexes.

Nous nous intéresserons dans la suite à une bicouche lipidique de phospholipide 1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine, plus communément appelée POPC et schématisée sur la figure 7.10. Les bicouches lipidiques POPC sont parmi les plus communes dans la nature et rentrent notamment dans la composition des membranes cellulaires humaines. La formule topologique du phospholipide POPC est donnée sur la figure 7.10.a. La tête est à droite de la formule, avec le dipôle entre l'anion  $O^-$  et le cation  $N^+$  et les deux queues sur sa gauche. L'une des deux chaînes hydrophobes contient une double liaison  $C=C$ , ce qui contraint localement la structure à rester plane. Ceci influence grandement les propriétés élastiques de la bicouche [192] car cette contrainte empêche les lipides de se positionner idéalement dans la bicouche. Ainsi, la bicouche sera plus fluide du fait d'une diminution des interactions intermoléculaires de Van der Waals. De plus, les lipides ne sont pas immobiles dans la bicouche, ils diffusent. Ils possèdent une dynamique dictée par la composition



**Figure 7.10** – (a) Formule topologique du phospholipide POPC ; (b) Représentation atomistique d'un phospholipide POPC dans une bicouche lipidique, code couleur : blanc = hydrogène, marron = carbone, rouge = oxygène, vert = phosphore et orange = azote.

de leur chaîne hydrophobe, comme nous l'avons dit précédemment.

Plus de détails sur les propriétés physiques des bicouches lipides sont présents dans la référence [81].

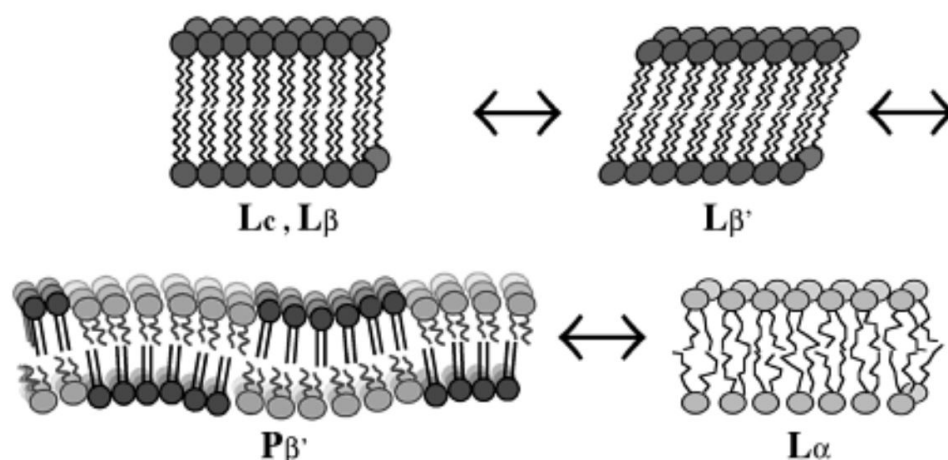
### 7.2.2 Transition de phase des membranes lipidiques

Tout comme les cristaux, les bicouches lipidiques et donc les liposomes présentent différentes phases, selon les phospholipides qui les composent, leur concentration, la température, la présence d'autres lipides tels que le cholestérol, ou la présence d'autres protéines.

La figure 7.11 [81] schématise les différentes phases que peut prendre une bicouche lipidique. A basse température, elle est sous forme cristalline  $L_\beta$ , il existe un ordre à longue distance dans la membrane le long de l'interface. Les chaînes sont toutes alignées entre elles, de configuration *trans* et perpendiculaires à l'interface avec l'eau.

Lorsque la température augmente ou que d'autres paramètres viennent perturber le système, elle se retrouve en phase gel  $L_{\beta'}$ . La disposition des chaînes change, leur direction devient oblique par rapport à la normale de la bicouche mais elles restent en configuration *trans*. Les lipides s'arrangent selon un réseau hexagonal bidimensionnel.

A température intermédiaire, la bicouche se trouve dans une phase ondulée ou ridée  $P_\beta$ . Des domaines structurés et désordonnés cohabitent et une périodicité due à la courbure de la bicouche apparaît. De nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre les propriétés de cette phase, souvent basés sur ses propriétés mécaniques [142]. Ainsi, une partie de la bicouche garde sa phase gel et l'autre



**Figure 7.11** – Différentes phases d’une membrane lipidique : la phase cristalline  $L_c$  ou  $L_\beta$ , la phase gel  $L_{\beta'}$ , la phase ondulée  $P_{\beta'}$  (ripple phase en anglais) et la phase fluide  $L_\alpha$  (extrait de [81]).

est en phase fluide.

A haute température, la membrane est dans la phase fluide  $L_\alpha$ . Les chaînes perdent leur orientation et les lipides sont désordonnés. La mobilité des lipides est par conséquent beaucoup plus élevée dans cette phase. Le temps caractéristique de diffusion des lipides dans la phase fluide est de l’ordre de plusieurs millisecondes [67].

### 7.2.3 Changement de phase pour l’administration ciblée de médicaments

Les liposomes, découverts dans les années 1960 [9], sont un arrangement sphérique d’une ou plusieurs bicouches lipidiques comme nous l’avons vu précédemment sur la figure 7.8. Ils ont une taille minimale de 50 nm et contiennent de l’eau à l’intérieur. Leur morphologie permet d’encapsuler différents types de médicaments vers une destination ciblée dans le corps, qui peut être un organe spécifique ou une tumeur. Leur première qualité est d’être biocompatible, ce qui est évidemment capital pour être employé en thérapie. En fonctionnalisant la membrane du liposome avec différents polymères, il est à la fois possible d’empêcher le système immunitaire d’intercepter ou de dégrader les liposomes et de cibler le type de cellules à traiter.

Une fois arrivé à destination, il est crucial que le liposome puisse libérer rapidement et en très grande quantité le médicament. Très peu de choses sont connues sur les mécanismes mis en jeu pour la phase de libération sans déclenchement. Elle est liée à la porosité de la membrane composant le liposome. Différentes stratégies ont été envisagées pour augmenter la perméabilité, en y insérant par exemple des molécules de cholestérol [98] qui ont pour effet de déstructurer

localement la membrane. Cette solution est pourtant loin d'être parfaite car elle fragilise grandement la stabilité du transporteur de médicaments.

Pour améliorer cette libération, différents moyens de déclenchement ont été considérés [5]. Prenons l'exemple du traitement d'une tumeur cancéreuse.

Lorsque le liposome atteint la membrane d'une cellule cancéreuse, il peut traverser la barrière par endocytose, c'est-à-dire qu'une vésicule va entourer le liposome et l'amener à l'intérieur de la cellule où elle va fusionner avec un endosome. L'intérieur de l'endosome possède un pH bas et si le liposome est sensible à de faibles pH, il changera de phase et libérera son contenu à l'intérieur de la cellule. Une autre méthode consiste à greffer des lipides photosensibles afin d'introduire des réactions chimiques pour altérer l'organisation de la membrane. L'utilisation de liposomes sensibles à la température [117, 116, 212] a aussi été considérée. Une hausse de la température va déclencher un changement de phase de la bicouche et donc une augmentation de sa porosité. Il est à noter que ces deux dernières méthodes ne peuvent pas être appliquées au traitement de cancers métastatiques, qui reste la phase la plus mortelle.

Toutes ces méthodes reposent sur la transition de phase de la membrane du liposome afin de libérer son contenu. On voit donc toute l'importance de pouvoir prédire quantitativement les transitions de phase de membranes lipidiques et de connaître l'influence des différents paramètres tels que sa composition sur la température de transition de phase.

#### 7.2.4 Détection de transition de phase par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique

Nous allons donc nous concentrer sur la détection de transition de phase des membranes lipidiques par Dynamique Moléculaire en étudiant l'évolution de leur capacité calorifique en fonction de la température. Nous ne pouvons pas définir de température de Debye pour un système non périodique mais les effets quantiques sont prépondérants jusqu'à très haute température dans les molécules organiques, au-delà de 2000 K. Ceci est dû à la présence d'atomes d'hydrogène dont la fréquence de vibration est extrêmement élevée. Les changements de phase de ces systèmes se situent à température ambiante, aux alentours de 300 K. Nous comprenons donc la nécessité de bien prendre en compte la statistique de Bose-Einstein dans les simulations de Dynamique Moléculaire.

##### 7.2.4.1 Construction du système et étapes de mise à l'équilibre

Nous avons vu que la taille minimale d'un liposome est de plusieurs dizaines de nanomètres, ce qui représente plusieurs centaines de milliers voire des millions d'atomes, sans compter les molécules d'eau à modéliser. Ceci est impossible à réaliser en pratique, surtout avec l'emploi du thermostat quantique, dont les performances sur la matière molle sont fortement atténuées, comparé aux cas des cristaux. En effet, lors d'un calcul en parallèle, chaque processeur prend



en charge une partie de la boîte de simulation. Lorsqu'un atome passe dans le domaine géré par un autre processeur, des communications sont effectuées entre le processeur de départ et celui d'arrivée. Avec le thermostat quantique, un tableau de nombres aléatoires d'une taille  $2n_f$  est alloué à chaque degré de liberté. Lors du passage d'un processeur à un autre, ce tableau doit être transféré au processeur d'arrivée, ce qui ralentit énormément la simulation.

Nous allons considérer en première approximation que la courbure de la membrane du liposome est suffisamment faible pour la négliger et donc nous intéresser à une bicouche lipidique POPC plane en contact avec des molécules d'eau de part et d'autre de ses interfaces.

Un premier lipide POPC est construit à partir de sa formule topologique, comme cela est schématisé sur la figure 7.10.b. La charge partielle de chaque atome est calculée en utilisant l'algorithme de Gasteiger [73], basé sur la différence d'électronégativité entre atomes voisins.

72 lipides POPC sont ensuite créés (36 pour chacune des faces de la bicouche) selon un réseau hexagonal de paramètre de maille 7 Å, par une réplcation à l'identique du premier lipide. Les molécules d'eau sont ensuite ajoutées au système avec un réseau cubique de paramètre de maille de 3 Å.

Il est important de noter que, contrairement à la majorité des simulations par Dynamique Moléculaire de bicouches lipidiques dans la littérature, nous prenons explicitement en compte la dynamique de l'ensemble des atomes y compris celle des atomes d'hydrogène.

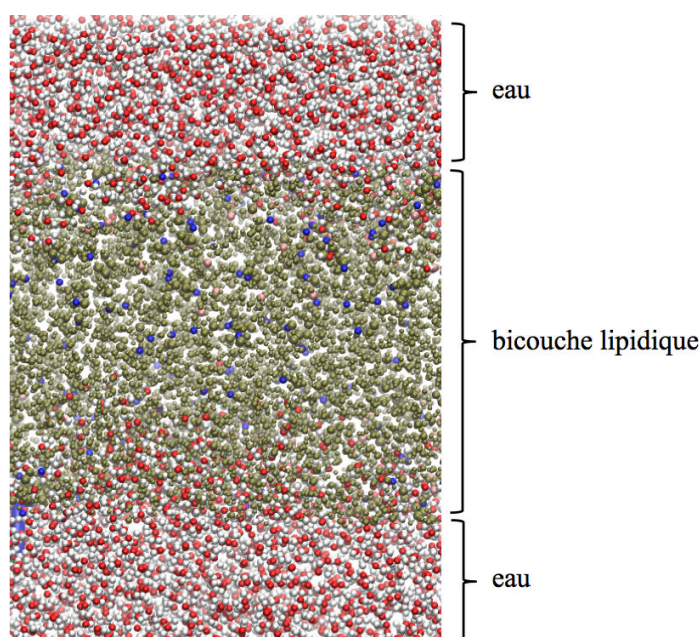
Le potentiel interatomique choisi pour la modélisation des lipides est le potentiel de DREIDING [158]. Il est présenté en détail dans la partie A.8 du manuscrit. Le potentiel de Lennard-Jones a un rayon de coupure à 12 Å afin de prendre en compte les interactions dipôle-dipôle. L'eau est simulée avec le potentiel TIP3P [104, 184], qui est décrit dans la partie A.9 de la thèse. Un potentiel électrostatique prend en compte le fait que les atomes aient une charge partielle. Les interactions de courte portée sont calculées dans l'espace direct avec un rayon de coupure de 12 Å. La méthode PPPM [85], proche de la méthode d'Ewald, permet le calcul des interactions électrostatiques (présentée dans la section A.3). Enfin, nous imposons des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Nous mettons 20 Å de part et d'autre du système afin d'éviter que la bicouche n'interagisse pas avec elle-même par interactions de longue portée.

Maintenant que le système et les potentiels interatomiques sont construits, nous pouvons passer à l'étape de mise à l'équilibre du système. Cette étape est bien plus délicate que le cas d'un solide. Nous prenons un pas de temps de 0,5 fs. Le thermostat quantique n'est pas encore couplé au système.

Par convention, dans la suite de cette partie, nous prenons l'axe z comme l'axe perpendiculaire à l'interface bicouche-eau. Durant ces étapes, les interactions intramoléculaires sont maintenues harmoniques car le système est dans une configuration très instable. Ainsi, nous nous assurons que les liaisons ne seront pas cassées lors de cette phase de relaxation. Le système n'étant pas initiale-

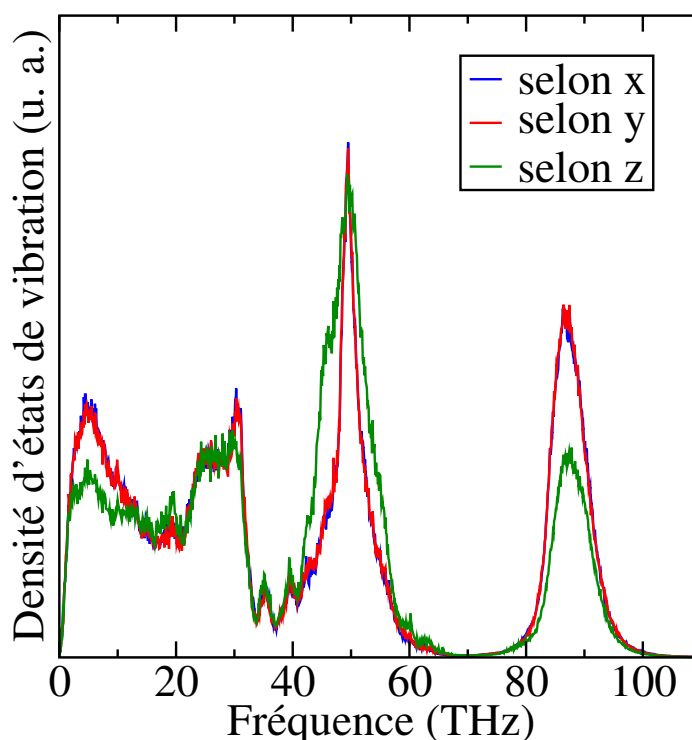


ment dans une configuration d'équilibre, nous commençons par minimiser son énergie potentielle par un déplacement successif des positions atomiques. Ceci est réalisé par un algorithme de gradient conjugué. La seconde étape consiste en une relaxation dans l'ensemble microcanonique de 50 picosecondes pour laisser les liaisons prendre la bonne orientation. Le système est ensuite relaxé pendant 500 ps dans l'ensemble canonique afin que les lipides s'agencent entre eux. Une relaxation dans l'ensemble NPT est effectuée pour relaxer la pression dans la bicouche à la pression atmosphérique pendant 2 ns. Seules les dimensions transverses (x et y) sont autorisées à relaxer. Nous changeons les paramètres du potentiel de DREIDING pour passer du potentiel harmonique au potentiel de Morse afin de prendre en compte l'anharmonicité du potentiel. Une nouvelle relaxation à température et pression constantes est réalisée durant 3 ns, toujours en gardant la longueur selon z de la boîte de simulation constante. La figure 7.12 illustre la structure simulée après avoir relaxé le système dans l'ensemble NPT. Il est difficile de repérer visuellement les chaînes hydrophobes qui nous donneraient une indication sur la phase dans laquelle se trouverait la bicouche.



**Figure 7.12** – Structure de la bicouche lipidique POPC en contact de part et d'autre de ses interfaces avec de l'eau.

Avant d'introduire le thermostat quantique, il est intéressant de connaître la densité d'états de vibration de la bicouche lipidique. Celle-ci est tracée sur la figure 7.13 pour les trois directions de l'espace. Selon x et y, la densité d'états de vibration est identique. Ceci est dû à l'isotropie de la structure dans ces deux directions. La fréquence de coupure dans les systèmes biologiques est



**Figure 7.13** – Densité d'états de vibration de la bicouche lipidique POPC.

bien plus élevée que dans le cas des solides car des atomes de plus faible masse, tels que les atomes d'hydrogène, sont présents. Le pic à 50 THz correspond aux liaisons carbone-carbone C-C et à 90 THz aux liaisons carbone-hydrogène C-H. La densité d'états dans la direction z diffère de celles selon x et y ; ceci reflète l'anisotropie de la structure. L'intégrale du pic C-C selon z est plus élevée que selon x et y car les liaisons C-C ont une direction préférentielle selon l'axe z. Au contraire, les liaisons C-H s'orientent de façon préférentielle parallèlement à l'interface bicouche-eau, donc selon x et y.

Nous pouvons maintenant coupler le système relaxé au thermostat quantique. Les paramètres employés sont  $\nu_{max}^{ph} = 110$  THz,  $\gamma = 0,01$  THz et  $n_f = 100$ . Plusieurs directions ont été empruntées pour garder le système stable, ce qui s'est révélé plus délicat que prévu.

Nous avons commencé par la voie la plus évidente : nous avons couplé le thermostat quantique à l'ensemble des atomes composant la bicouche et l'eau. Au contact du thermostat, l'eau se dilate très rapidement à cause de l'énorme quantité d'énergie que nous injectons dans chaque degré de liberté. Ainsi, même lorsque la température du thermostat est fixée à 10 K, l'énergie du demi-quantum des liaisons O-H est tellement élevée que la température cinétique résultante est de l'ordre de 1000 K : à cette température, le potentiel TIP3P impose à l'eau d'être en phase gazeuse, d'où la dilatation extrêmement rapide

que subit le système.

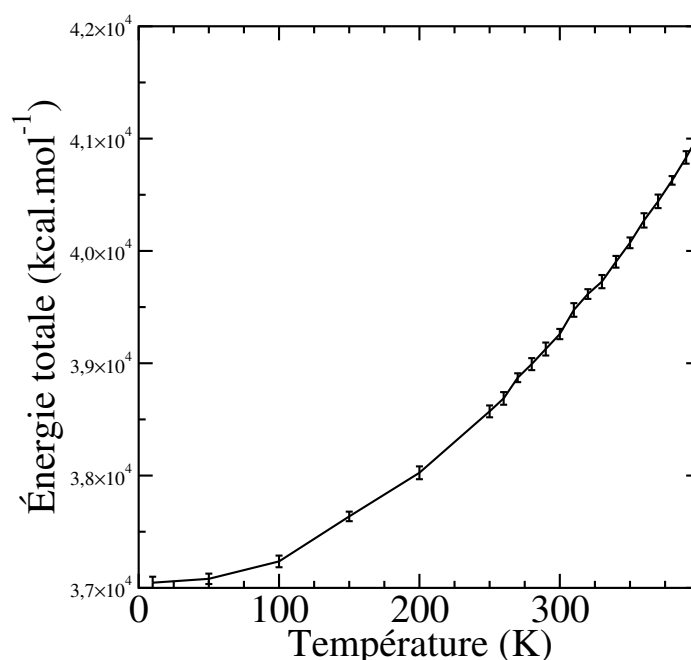
Pour notre deuxième tentative, seule la bicouche est reliée au thermostat quantique à une température de 310 K. L'eau reste thermostatée mais de façon classique à 310 K. En effet, l'eau agit principalement sur la membrane par collision. Or, les mouvements de translation ne sont pas quantifiés donc un thermostat classique permet de garder l'essentiel du phénomène physique. Malheureusement, l'énergie de la bicouche n'est pas quantique à cause des pertes d'énergie de la bicouche vers l'eau. Les deux formalismes ne peuvent pas cohabiter ensemble.

Ne pouvant pas simuler l'eau avec le thermostat quantique, nous passons maintenant à une bicouche dans le vide. Cependant, après le remplacement du potentiel harmonique pour le potentiel de Morse, les liaisons au sein des lipides sont cassées : l'énergie est à nouveau trop élevée pour le potentiel de DREIDING version Morse.

Nous avons finalement convergé vers la simulation d'une bicouche dans le vide avec un potentiel purement harmonique pour simuler les liaisons chimiques. C'est la seule solution que nous avons trouvée pour avoir un système stable avec le thermostat quantique.

#### 7.2.4.2 Calcul de la capacité calorifique

Maintenant que nous avons obtenu un système stable, nous pouvons calculer l'énergie totale du système en maintenant constant son volume. La figure 7.14 montre l'évolution de l'énergie totale en fonction de la température avec 27 moyennes d'ensemble. Le profil observé est satisfaisant. Nous avons bien le palier d'énergie à faible température et les barres d'erreur semblent suffisamment faibles pour avoir une incertitude acceptable sur l'évaluation de la dérivée de la courbe. Nous pouvons donc maintenant calculer la capacité calorifique à volume constant de la bicouche lipidique de la même manière que pour le cristal d'oxyde de magnésium. La figure 7.15 montre  $C_V$  en fonction de la température. Considérons tout d'abord l'évolution de la valeur moyenne. Deux pics apparaissent à des températures d'environ 270 et 300 K. Expérimentalement, une transition gel  $L_{\beta'}$ -fluide  $L_{\alpha}$  existe pour la membrane POPC à 270 K [140, 131]. Il se pourrait donc que l'un des deux pics corresponde à cette transition. Dans ces cas-là, que représente le second pic? La présence d'une phase ondulée paraît improbable vu la taille de la bicouche simulée. Cependant, lorsque nous prenons les barres d'erreur en compte, les deux pics perdent leurs significations. L'amplitude des barres d'erreur est tellement grande qu'il est impossible de détecter proprement un changement de phase. Pour information, les barres d'erreur sont plus petites à faible température car l'écart entre deux températures est plus grand à faible température qu'à haute température. Encore une fois, c'est un compromis entre la précision pour mesurer une température de changement de phase et la précision sur la valeur de la capacité calorifique.

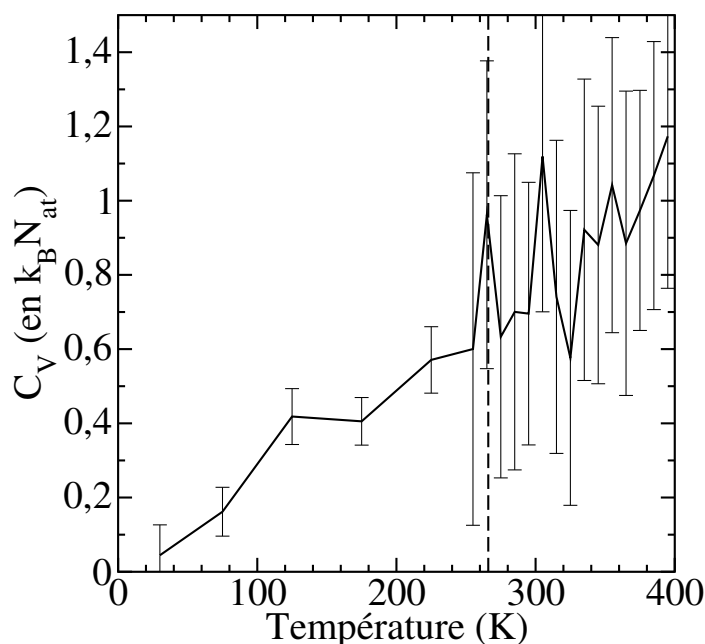


**Figure 7.14** – Énergie totale de la bicouche lipidique POPC en fonction de la température.

Imaginons que nous poussions suffisamment nos moyennes d'ensemble pour avoir une statistique satisfaisante sur la mesure de la capacité calorifique et avoir toujours ce ou ces pics de transition. Nous pouvons dans ces cas-là caractériser la structure de notre bicouche car nos simulations simulent l'ensemble des atomes, contrairement à des simulations de type "coarse grain".

Étant donné que le thermostat agit de façon classique mais à une température cinétique  $T_{cin}$  plus élevée que celle du thermostat, nous allons seulement nous placer dans l'ensemble NPT afin de pouvoir relaxer le volume de la bicouche et pouvoir faire de plus longues simulations. Pour connaître la température à prendre, nous faisons une première simulation avec le thermostat quantique pour connaître la température cinétique correspondante. Nous effectuons toujours la relaxation en NPT durant 5 ns afin que le volume du système soit stabilisé.

Le premier paramètre de la structure de la bicouche lipidique est la surface occupée par chaque lipide. Il s'agit de la surface de la boîte de simulation selon les axes x et y divisée par le nombre de lipides par feuillet (ici 36). Nous effectuons les simulations à deux températures cinétiques différentes : 1060 K qui correspond à la température du thermostat quantique à basse température du thermostat, au niveau du palier, et 2000 K qui devrait être bien au delà de la transition gel-fluide. La surface par lipide obtenue est de  $46,7 \text{ \AA}^2$  à 1060 K et  $55,9 \text{ \AA}^2$  à 2000 K. Ces valeurs sont compatibles avec les résultats de Heller *et al.* [83] (Dynamique Moléculaire) mais plus bas que ceux de Leekumjorn *et al.*



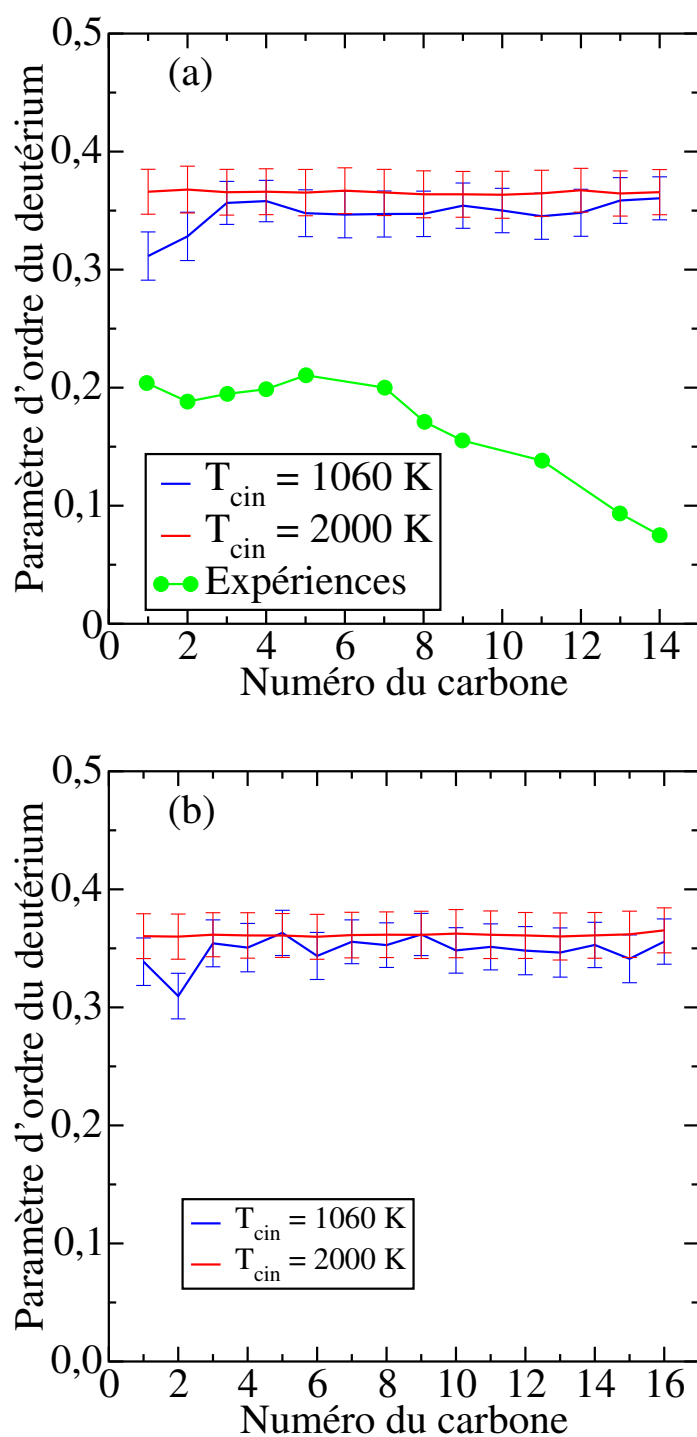
**Figure 7.15** – Capacité calorifique à volume constant de la bicouche lipidique POPC en fonction de la température. La ligne en pointillé représente la transition de phase expérimentale.

[131] (Dynamique Moléculaire) et Kucerka *et al.* [122] obtenue par diffraction aux rayons X. Les paramètres de Lennard-Jones gérant les interactions intermoléculaires étant conservées dans ces simulations, les résultats obtenus restent tout de même physiques.

Un paramètre plus fin pour caractériser la structure des chaînes hydrophobes est inspiré du paramètre d'ordre deutérium. Il mesure la direction des liaisons carbone-carbone. Il est mesuré expérimentalement par Résonance Magnétique Nucléaire et est calculé par la formule :

$$-S_{CD} = \frac{1}{2} (1 - 3\langle \cos^2 \theta \rangle), \quad (7.2)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la normale à la bicouche (l'axe z pour nous) et la direction de la liaison C-C considérée et  $\langle \dots \rangle$  dénote la moyenne sur l'ensemble des lipides et sur le temps. Une valeur de 0,5 (ou 0) signifie que toutes les chaînes sont ordonnées dans la direction z (ou complètement désordonnées). La figure 7.16 montre ce paramètre pour chaque atome de carbone (le numéro 1 est l'atome le plus proche de la tête) constituant chacune des deux chaînes à  $T_{cin}$  de 1060 K et 2000 K. Les deux chaînes ont des orientations très similaires. Curieusement, la double liaison carbone ne joue pas de rôle particulier dans la structure de la bicouche. De plus, cette orientation ne dépend pas de la température imposée, il n'y a donc pas de différence structurale entre ces deux températures : la bicouche reste dans la même phase. La valeur obtenue est proche de



**Figure 7.16** – Paramètre d'ordre deutérium pour des températures cinétiques de 1060 K et 2000 K pour (a) la chaîne saturée et (b) la chaîne insaturée.

0,5 quel que soit le numéro de la liaison, montrant une structure extrêmement organisée, contrairement aux valeurs obtenues expérimentalement [122]. Normalement, plus nous nous éloignons de la tête polaire, plus nous observons une perte de l'organisation des chaînes, comme le montrent les résultats expérimentaux. Dans nos simulations, cela n'est pas le cas. Ceci vient du fait que nous avons conservé des interactions harmoniques pour la modélisation des liaisons chimiques, ce qui empêche la molécule de changer de configuration. Finalement, ces résultats permettent d'invalider la transition de phase observée dans les calculs de la capacité calorifique.

En conclusion, la détection de changement de phase par Dynamique Moléculaire avec thermostat quantique paraît compromise à cause du demi-quantum d'énergie qui n'est pas compatible avec le potentiel interatomique utilisé. La structure n'est pas stable lorsque le thermostat quantique est couplé à la bicouche lipidique si elle comporte des interactions anharmoniques. Le fait de devoir conserver des interactions intramoléculaires harmoniques empêche la bicouche de changer de phase.

### 7.3 Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons étudié la possibilité de prendre en compte la distribution de Bose-Einstein dans les simulations de Dynamique Moléculaire pour la matière molle. Par utilisation du théorème de fluctuation-dissipation, un thermostat quantique a été développé pour exciter chaque mode du système simulé à l'énergie de l'oscillateur harmonique quantique correspondant. Ce thermostat a été implémenté dans le logiciel libre de Dynamique Moléculaire LAMMPS en version MPI afin de réaliser des calculs en parallèle.

Après avoir vérifié le bon fonctionnement de l'algorithme, nous avons abordé l'étude principale de ce chapitre, à savoir le calcul de la conductivité thermique de matériaux. La Dynamique Moléculaire est généralement limitée aux calculs à haute température où les effets quantiques sont négligeables. Grâce à l'emploi du thermostat, nous pouvions espérer effectuer cette estimation au-dessous de la température de Debye. Après avoir vérifié que les temps de relaxation n'étaient pas affectés par la présence du thermostat, nous nous sommes aperçus que le thermostat quantique avait en réalité un fonctionnement classique mais à une température cinétique plus élevée que la température du thermostat. La fuite d'énergie du demi-quantum des phonons de haute fréquence à ceux de basse fréquence révèle que le couplage entre phonons dû à l'anharmonicité du potentiel conduit à un comportement intrinsèquement classique de notre système. Dans la même période, un autre article [14] confirme nos conclusions en utilisant la méthode de Dynamique Moléculaire Non Équilibre. L'emploi du thermostat quantique ne permet pas le calcul de conductivité thermique en-dessous de la température de Debye.

Comme la capacité calorifique peut, quant à elle, être correctement calculée,

nous nous sommes penchés sur l'étude des transitions de phase dans les systèmes biologiques. En détectant des pics dans l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température, nous espérons prédire des changements de phase dans les bicouches lipidiques. Malheureusement, ces systèmes sont extrêmement sensibles à la variation de la température et la présence du demi-quantum d'énergie introduit une température cinétique bien trop élevée, comparé à ce que peuvent supporter les potentiels interatomiques classiques. Nous avons dû restreindre notre étude à une bicouche isolée dans le vide avec un potentiel purement harmonique. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur la présence d'un changement de phase à cause d'incertitudes trop importantes. D'autres applications du thermostat quantique ont été envisagées. Bronstein *et al.* ont utilisé le thermostat quantique pour modéliser la fonction d'onde du proton. En effet, l'atome d'hydrogène est tellement léger qu'assimiler l'atome d'hydrogène à un point est une approximation très grossière.

En conclusion, faire cohabiter dans le même monde la physique quantique et la physique classique n'est pas sans risque, comme nous l'a démontré ce chapitre. Parmi les perspectives envisagées, il est crucial de pouvoir contrôler correctement le demi-quantum d'énergie si nous voulons réaliser des simulations de Dynamique Moléculaire avec prise en compte de la statistique de Bose-Einstein. Il serait de plus nécessaire de travailler avec des potentiels interatomiques pouvant supporter le demi-quantum d'énergie.





# Conclusion

Nous avons étudié durant cette thèse différents phénomènes de transport d'énergie et de dissipation thermique dans la matière condensée à l'échelle nanométrique. Nous nous sommes principalement intéressés au transport de phonons dans les nanostructures. Les électrons et les photons peuvent également intervenir comme porteurs d'énergie et interagir avec les phonons. Ainsi, les domaines de la thermique, de l'électronique et de l'optique ont des liens très forts entre eux à ces petites échelles, ce qui a permis l'émergence de nouveaux domaines de recherche. Devant la variété des phénomènes étudiés durant cette thèse, nous avons choisi de diviser ce manuscrit en trois parties indépendantes.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés au caractère ondulatoire des phonons thermiques et notamment à leurs propriétés de cohérence. Dans le chapitre 2, nous avons développé une théorie pour calculer les longueurs de cohérence temporelle et spatiale des phonons. Nous avons montré que la longueur de cohérence temporelle correspond au libre parcours moyen des phonons. Nous avons comparé ces deux longueurs caractéristiques dans les matériaux massifs et dans les super-réseaux en utilisant des simulations de Dynamique Moléculaire. Nous avons établi que le libre parcours moyen et la longueur de cohérence spatiale prennent les mêmes valeurs pour la plupart des modes propres du réseau. Ainsi, les phonons se déplacent sans collision sur une distance égale à leur extension spatiale. Des différences apparaissent entre les longueurs de cohérence temporelle et spatiale lorsque la vitesse de groupe des modes devient faible devant la vitesse du son, notamment lorsque les modes deviennent localisés ou stationnaires. Cette théorie met en exergue les effets non linéaires : des modes possédant des longueurs de cohérence spatiale élevées apparaissent dans les bandes de fréquence interdite dans les super-réseaux. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour comprendre d'où viennent ces modes et quelles sont leurs propriétés.

Nous avons utilisé la théorie de la cohérence des phonons thermiques dans le chapitre 3 pour comprendre les propriétés thermiques dans les super-réseaux semi-conducteurs et l'origine d'un minimum de conductivité thermique mal compris dans la littérature. Nous avons proposé une définition de deux régime de transport de phonons dans ces structures basé sur un critère adimensionné

(rapport entre la longueur de cohérence spatiale  $l_c$  et la période du super-réseau  $d_{SL}$ ). Lorsque  $l_c/d_{SL} > 1$ , l'extension spatiale du paquet d'onde est plus grande que la période. Le transport de ce mode est dit cohérent : il se déplace de façon balistique dans le super-réseau. Il est construit à partir d'un mode du super-réseau et est donc soumis au phénomène de repliement de branches. Dans le cas d'un transport incohérent,  $l_c/d_{SL} < 1$ . Le paquet d'onde n'existe que dans une couche du super-réseau et le transport de ce mode est gouverné par les diffusions aux interfaces. Dans ces systèmes, un minimum de conductivité thermique apparaît lorsque la période du super-réseau est augmentée, correspondant a priori à une transition entre les régimes cohérent et incohérent. Nous avons montré que la transition entre les régimes cohérent et incohérent coïncide avec  $l_c/d_{SL} = 1$  dans différents types de super-réseaux. De plus, la température et la présence de défauts affectent grandement les longueurs de cohérence des phonons, notamment à haute fréquence. Nous avons expliqué quantitativement la présence de ce minimum de conductivité thermique en analysant les spectres des temps de relaxation.

Ceci ouvre de nombreuses perspectives pour comprendre comment se propage la chaleur dans des matériaux défectueux, où les phénomènes de localisation sont présents. En effet, nous avons montré que le calcul des longueurs de cohérence spatiale peut être appliqué aux phénomènes de localisation en prenant en compte l'anharmonicité du système, contrairement aux méthodes généralement employées dans la littérature.

La seconde partie de ce manuscrit est dédiée aux effets thermiques associés à la plasmonique. Un plasmon correspond à l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons libres d'un métal. Les électrons libres absorbent une partie de l'énergie du rayonnement incident qui va être convertie en énergie thermique grâce aux interactions électron-phonon. Cette absorption peut être exaltée dans les nanomatériaux grâce aux résonances qui viennent exalter le champ électrique local. Ainsi, l'échauffement de ces structures peut modifier leur structure et celle du milieu environnant. Dans le chapitre 4, nous avons employé la Dynamique Moléculaire de Paquets d'Onde pour simuler explicitement la dynamique des électrons. Ce modèle très récent et prometteur ne permet pour le moment de simuler que les éléments possédant des orbitales  $s$  et  $p$ . L'objectif était d'étudier le transfert d'énergie entre les électrons excités par un rayonnement extérieur et le réseau cristallin. Nous avons, dans un premier temps, calculé les densités d'états électroniques et phononiques d'un cristal de silicium, d'oxyde de silicium, d'un cristal de diamant et d'une monocouche de graphène. Les résultats obtenus sont encourageants, mais ils montrent qu'il est nécessaire d'affiner les paramètres du potentiel d'interaction pour notre étude. En effet, les paramètres initiaux ont été calculés pour la modélisation de petites molécules et ne sont pas donc optimaux pour l'étude des cristaux. Nous avons opté pour l'emploi d'un algorithme génétique afin de résoudre le prob-

lème d'optimisation des paramètres de l'énergie potentielle avec des contraintes liées aux propriétés des solides cristallins, telles que le tenseur des constantes élastiques. Un code permettant le couplage entre l'algorithme génétique et la Dynamique Moléculaire a été développé et validé. Il nous a malheureusement été impossible d'appliquer notre code lorsque le tenseur de constantes élastique apparaît dans les contraintes. En effet, les simulations seraient bien trop longues comparé non seulement aux ressources de calcul que nous possédons et au temps qu'il nous restait pour mener à son terme ce projet.

Nous avons donc choisi de changer de méthodes pour étudier les effets thermiques associés à la plasmonique. Dans le chapitre 5, nous nous sommes penchés sur les phénomènes thermiques présents dans l'hyperthermie photoinduite. L'irradiation de nanoparticules d'or par laser femtoseconde déclenche une augmentation locale et brutale de la température du milieu environnant. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les changements structuraux induits par cet échauffement de la nanoparticule d'or. Dans le temps imparti, nous avons seulement pu effectuer une étude préliminaire afin de valider l'implémentation des algorithmes. Nous nous sommes intéressés à une nanoparticule d'or de petite taille (4 nm) dans le vide, éclairée par un paquet d'onde gaussien de 100 fs de durée. Les simulations de différences finies dans le domaine temporel donnent accès à l'évolution temporelle de la puissance absorbée par la nanoparticule. Cette quantité sert de données d'entrée à un modèle à deux températures qui donne la température des électrons et des phonons dans la nanoparticule au cours du temps. Ce profil de température permettra de simuler l'échauffement de la nanoparticule en Dynamique Moléculaire et d'étudier les changements de structure associés. Nous avons vérifié que le potentiel interatomique MEAM modélise correctement la fusion d'un cristal d'or puis de la nanoparticule. Finalement, la fonction de distribution radiale donne accès à l'ordre structural dans la nanoparticule en fonction de la température.

Cette étude préliminaire servira de base à un projet plus ambitieux où une nanoparticule d'or de plus grande taille se trouvera en milieu aqueux. Les transferts thermiques sont plus complexes dans cette situation, où l'eau peut se vaporiser et une résistance d'interface apparaît alors entre la particule et le liquide. L'objectif sera de coupler directement le modèle à deux températures avec les simulations de Dynamique Moléculaire [61, 193]. L'avantage de cette méthode est de ne pas être limité par l'emploi d'une géométrie de la particule. Ces calculs numériques seront étendus à des formes plus adaptées à l'hyperthermie photoinduite telles que des nanobâtonnets [186]. En effet, la résonance plasmon pour une sphère se situe aux alentours de 500 nm où le milieu biologique absorbe fortement. Les nanobâtonnets présentent une résonance vers 800 nm où les tissus sont plus transparents, ce qui permet d'avoir une puissance incidente élevée pour déclencher une élévation de température et un changement de phase dans le milieu aqueux.

La dernière partie traite de la prise en compte de la statistique quantique de Bose-Einstein dans la Dynamique Moléculaire. En effet, la Dynamique Moléculaire est une méthode numérique purement classique, où l'ensemble des phonons est excité avec la même probabilité. Dans le chapitre 6, nous avons présenté la méthode du thermostat quantique de Langevin et son implémentation en MPI dans le logiciel LAMMPS qui permet d'inclure cette distribution quantique. L'avantage de cette technique est de pouvoir simuler des systèmes complexes non cristallins avec une grande efficacité. L'algorithme développé a été validé avec notamment le calcul de la capacité calorifique d'un cristal d'oxyde de magnésium. Le comportement quantique à basse température est retrouvé avec la dépendance en  $T^3$  de la capacité calorifique proche de 0 K.

Le chapitre 7 aborde deux études différentes. La première s'intéresse au calcul de la conductivité thermique de matériaux pour des températures inférieures à celle de Debye. Après avoir vérifié que les temps de relaxation n'étaient pas affectés par la présence du thermostat, nous nous sommes aperçus que le thermostat quantique avait en réalité un fonctionnement classique en injectant une température cinétique plus élevée que la température fixée par le thermostat. La fuite d'énergie du demi-quantum des phonons de haute fréquence à ceux de basse fréquence révèle que le couplage entre phonons dû à l'anharmonicité du potentiel conduit à un comportement intrinsèquement classique de notre système. Une coexistence entre ce comportement classique et les effets de population est donc inconciliable. En conclusion, l'emploi du thermostat quantique ne permet pas le calcul de la conductivité thermique en-dessous de la température de Debye. Comme la capacité calorifique peut, quant à elle, être correctement calculée, nous nous sommes penchés sur l'étude des transitions de phase dans les systèmes biologiques. En détectant des pics dans l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température, nous espérons prédire des changements de phase dans les bicouches lipidiques. Malheureusement, ces systèmes sont extrêmement sensibles à la variation de la température et la présence du demi-quantum d'énergie introduit une température cinétique trop élevée, comparé à ce que peuvent supporter les potentiels interatomiques classiques. Nous avons dû restreindre notre étude à une bicouche isolée dans le vide avec un potentiel purement harmonique. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur la présence d'un changement de phase à cause d'incertitudes trop importantes. En conclusion, faire cohabiter dans le même monde la physique quantique et la physique classique n'est pas sans risque, comme nous l'a démontré ce chapitre. Parmi les perspectives envisagées, il est crucial de pouvoir contrôler correctement le demi-quantum d'énergie si nous voulons réaliser des simulations de Dynamique Moléculaire avec la prise en compte de la statistique de Bose-Einstein. Il serait de plus nécessaire de travailler avec des potentiels interatomiques pouvant supporter le demi-quantum d'énergie.

## Appendix A

### Présentation des potentiels interatomiques

Afin de rendre la lecture des chapitres plus fluide, nous avons synthétisé dans cette annexe l'ensemble des potentiels interatomiques employés durant cette thèse. Il existe bien des types de potentiel interatomique, souvent développés dans les années 1980, en même temps que le développement de la Dynamique Moléculaire et de la puissance de calcul informatique. Nous avons tenu à présenter dans cette partie les potentiels d'interaction, qui sont un aspect important de la Dynamique Moléculaire, afin de mettre en évidence la physique associée avec l'emploi de chaque potentiel.

## A.1 Le potentiel harmonique et potentiel de Morse

Soit deux atomes  $i$  et  $j$  séparés d'une distance  $r_{ij}$  interagissant entre eux via un potentiel de paire  $E(r_{ij} - d_{eq})$ . Nous pouvons effectuer un développement de Taylor de ce potentiel autour de la position d'équilibre  $d_{eq}$  :

$$\begin{aligned} E(r_{ij} - d_{eq}) = & E_0 + \left( \frac{\partial U}{\partial r} \right)_{d_{eq}} (r_{ij} - d_{eq}) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{d_{eq}} (r_{ij} - d_{eq})^2 + \\ & \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{d_{eq}} (r_{ij} - d_{eq})^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

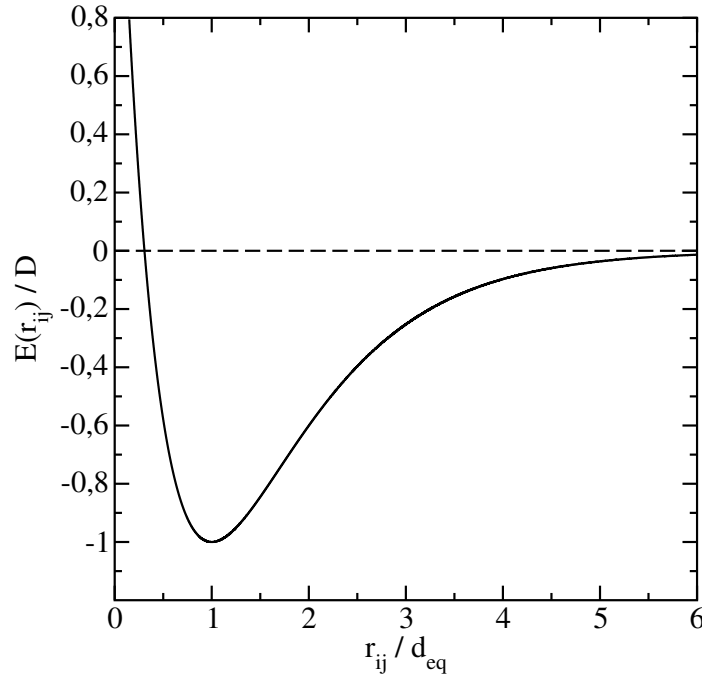
La constante est prise comme nulle, étant donné que l'énergie est toujours définie à une constante près. La dérivée première de l'énergie potentielle à l'équilibre est aussi nulle car elle représente la force à l'équilibre. Le premier terme non-nul est la partie quadratique : il s'agit du potentiel harmonique. Il représente l'interaction entre deux particules couplées par une constante de force  $k = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{d_{eq}}$ . Cela maintient les deux atomes à une distance proche de la valeur d'équilibre. L'énergie s'écrit sous la forme :

$$E(r_{ij}) = \frac{1}{2} k (r_{ij} - d_{eq})^2. \quad (\text{A.2})$$

C'est ce potentiel qui est utilisé quand on se place dans l'approximation harmonique dans la méthode de Dynamique de Réseau. Son plus grand défaut est de ne prendre en compte aucun effet anharmonique, que ce soient les interactions phonon-phonon ou la dilatation thermique. Ce potentiel reste tout de même valable à très faible température où la distance relative entre les atomes est très proche de la valeur à l'équilibre.

Le terme cubique du développement de Taylor permet d'inclure l'anharmonicité du potentiel. Un problème apparaît cependant à longue distance. Les atomes ne devraient plus interagir entre eux, ce qui n'est pas le cas avec l'ordre 2 et 3 du développement limité. Ainsi, ce potentiel ne peut pas simuler la dissociation d'une liaison chimique.

Morse [168], qui n'était pas satisfait par les formes d'énergie potentielle à son époque, a cherché un potentiel qui :



**Figure A.1** – *Potentiel de Morse en fonction de la distance entre les deux atomes.*

- converge lorsque la distance tend vers l'infini,
- ait un minimum modélisant la position d'équilibre pour la paire d'atomes considérés,
- tende vers l'infini lorsque la distance entre atomes tend vers zéro,
- et que l'énergie propre d'un oscillateur soumis à ce potentiel puisse être écrite comme un polynôme en  $(n+1/2)$  (comprenant donc de l'anharmonicité).

Il a montré que le potentiel suivant, appelé le potentiel de Morse, satisfait les deux premières propriétés et la dernière, mais valide seulement en partie la troisième contrainte :

$$E(r_{ij}) = D \left( e^{-2a(r_{ij}-d_{eq})} - 2e^{-a(r_{ij}-d_{eq})} \right), \quad (\text{A.3})$$

avec  $D$  la profondeur du puits du potentiel, c'est-à-dire la quantité d'énergie à fournir pour dissocier la molécule. Le paramètre  $a$  est lié à  $D$  en considérant que la dérivée de l'énergie est nulle à l'équilibre. Le potentiel de Morse est tracé sur la Figure A.1. Nous constatons qu'il vérifie bien toutes les propriétés désirées. A la vue de ces variations, il est clair qu'il n'est pas symétrique de part et d'autre de la position d'équilibre à cause de son caractère anharmonique. Ce potentiel, bien que très ancien, est toujours utilisé, notamment pour la modélisation des molécules.



## A.2 Le potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones permet de modéliser les interactions entre atomes ou molécules neutres, tels qu'un gaz rare ou un cristal d'argon. Il a été développé par Sir Lennard-Jones dans les années 1920 afin de modéliser les interactions dans un gaz d'argon [102, 103]. Dans ces études, il supposa un potentiel de paire qui s'écrit sous la forme :

$$E(r_{ij}) = \frac{\lambda_m}{r_{ij}^m} - \frac{\lambda_n}{r_{ij}^n}, \quad (\text{A.4})$$

avec  $m$  et  $n$  des nombres entiers strictement positifs. La forme du potentiel est similaire à celle du potentiel de Morse mais diverge bien lorsque les atomes se rapprochent l'un de l'autre. Le terme répulsif symbolise la non-pénétration des nuages électroniques à faible distance. Le coefficient  $m$  doit être bien plus élevé que  $n$  pour limiter sa portée et est déterminé empiriquement. Le terme attractif modélise les interactions de type Van der Waals, c'est-à-dire d'interactions dipôle-dipôle. Il a été montré que ces forces ont une nature quantique liée aux corrélations entre les dipôles et varient en  $r^{-6}$ . La forme la plus utilisée de ce potentiel est le potentiel 12-6 :

$$E(r_{ij}) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (\text{A.5})$$

avec  $-\epsilon$  la profondeur du puits de potentiel et  $\sigma$  le rayon de Van der Waals des atomes considérés.  $\sigma$  est relié à la distance d'équilibre par  $d_{eq} = 2^{1/6}\sigma$ .

Le Tableau A.1 donne les paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour un cristal d'argon dans la phase cubique faces centrées.

Paramètres	$\epsilon$	$\sigma$	$r_{cut}$
	0.01033 eV	3.405 Å	8.5125 Å

**Table A.1** – Paramètres du potentiel de Lennard-Jones pour un cristal d'argon dans la phase cubique faces centrées.

Ce potentiel reste extrêmement utilisé, que ce soit pour simuler des systèmes formés d'atomes de la famille des gaz rares, des systèmes biologiques ou des interactions entre les feuillets du graphite.

## A.3 Méthodes pour calculer les forces électrostatiques

Lorsque des ions sont présents dans les simulations de Dynamique Moléculaire, comme dans un cristal ionique ou dans des molécules, il faut prendre en compte les interactions coulombiennes. Nous considérons un ensemble de  $N$  particules chargées interagissant entre elles dans un cube de taille  $L$  et nous imposons

des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Soit un atome  $j$  de charge électrique  $q_j$  localisé à une position  $\vec{r}_j + \vec{n}L$ , où  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$  donne le réplica de la boîte originale dans lequel se trouve l'atome  $j$ . Le potentiel électrique  $\phi_j(\vec{r})$  au point  $\vec{r}$  de l'espace donné par :

$$\phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{n}L|}. \quad (\text{A.6})$$

Soit un atome  $i$  de charge électrique  $q_i$  à une position  $\vec{r}_i$ . Il aura une énergie potentielle totale  $E_i$  décrite comme une somme sur la contribution de tous les autres ions du système :

$$E_i = \sum_{\vec{n}}' \sum_{j=1}^N q_i \phi_j(\vec{r}_i) \quad (\text{A.7})$$

où le symbole  $'$  signifie que lorsque  $\vec{n} = \vec{0}$ , les termes  $j = i$  de la seconde somme ne sont pas pris en compte. L'énergie potentielle du système  $E$  s'écrit comme :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i. \quad (\text{A.8})$$

Ce potentiel décroît en  $r^{-1}$ , donc bien plus lentement qu'un potentiel de Lennard-Jones. En Dynamique Moléculaire, les dimensions du système sont restreintes, il est donc impossible d'imposer un rayon de coupure au-delà duquel les interactions électrostatiques sont négligeables.

L'évaluation de cette énergie potentielle a demandé beaucoup de développements afin d'arriver à des méthodes précises et relativement rapides. Le premier à se pencher sur ce problème se nomme Madelung. Il calcula l'énergie potentielle d'un cristal ionique infini dans lequel un anion est toujours le plus proche voisin d'un cation et vice-versa, comme dans un cristal NaCl. Il "suffit" de calculer la somme  $\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  qui, dans un cristal cubique type NaCl, converge vers la constante de Madelung. Mais qu'en est-il dans le cas général, où la structure du cristal ou du système biologique ne permet pas d'évaluer cette somme?

Ewald [63] apporta une première pierre à l'édifice en faisant l'hypothèse que les interactions coulombiennes peuvent être divisées en deux parties : les interactions courte portée et celles longue portée. Il considère un système de  $N$  particules chargées avec des conditions aux limites périodiques autour de la boîte de simulation afin qu'il soit infini.

Nous notons  $\rho_v(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  la vraie distribution de charge du système. Nous allons créer deux distributions fictives de charge dont la somme correspond bien à la vraie distribution. Pour cela, nous introduisons une première densité de charge  $\rho_{cp}(\vec{r})$  dont la convergence dans l'espace direct est rapide :

$$\rho_{cp}(\vec{r}) = \rho_v(\vec{r}) - \sum_{i=1}^N q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\alpha (\vec{r} - \vec{r}_i)^2 \right). \quad (\text{A.9})$$

où  $1/\sqrt{\alpha}$  donne l'extension spatiale de la distribution gaussienne. La raison pour laquelle la convergence en  $\vec{r}$  est rapide vient du fait qu'à longue distance ( $r \gg \alpha$ ), la distribution gaussienne peut s'assimiler à une distribution ponctuelle et donc s'annule avec la contribution de la vraie distribution. La seconde distribution de charge, notée  $\rho_{lp}(\vec{r})$ , a une très bonne convergence dans l'espace réciproque :

$$\rho_{lp}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\alpha (\vec{r} - \vec{r}_i)^2 \right). \quad (\text{A.10})$$

A courte distance ( $r \ll 1/\sqrt{\alpha}$ ), la densité de charge est très faible étant donné que l'ensemble de la charge  $q_i$  est délocalisé sur un rayon de l'ordre de  $1/\sqrt{\alpha}$ . Nous vérifions bien que la somme de ces distributions correspond bien à la vraie densité de charge du système. Nous pouvons maintenant calculer le potentiel électrique créé par chacune de ces deux distributions et, en vertu du théorème de superposition, estimer l'énergie potentielle totale du système. Commençons par la distribution longue portée. L'équation de Poisson s'écrit :

$$\Delta V_{lp}(\vec{r}) = 4\pi \rho_{lp}(\vec{r}). \quad (\text{A.11})$$

En faisant une transformée de Fourier de cette équation (d'où le besoin des conditions aux limites périodiques), nous obtenons :

$$k^2 \tilde{V}_{lp}(\vec{k}) = 4\pi \tilde{\rho}_{lp}(\vec{k}). \quad (\text{A.12})$$

où  $\tilde{\phantom{x}}$  dénote la transformée de Fourier. Nous en déduisons ainsi la transformée de Fourier du potentiel. Par une transformée de Fourier inverse, le potentiel électrique généré par la distribution longue distance s'écrit :

$$E'_{lp} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi q_i q_j}{L^3 k^2} \exp \left( i\vec{k} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right) \exp \left( -\frac{k^2}{4\alpha} \right). \quad (\text{A.13})$$

Il reste cependant à corriger cette expression car elle prend en compte les interactions du potentiel généré par l'ion  $i$  avec lui-même. Finalement, nous avons :

$$E_{lp} = \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j=1}^N \sum_{\vec{k}} \frac{4\pi q_i q_j}{L^3 k^2} \exp \left( i\vec{k} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right) \exp \left( -\frac{k^2}{4\alpha} \right) - \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} q_i^2 \right). \quad (\text{A.14})$$

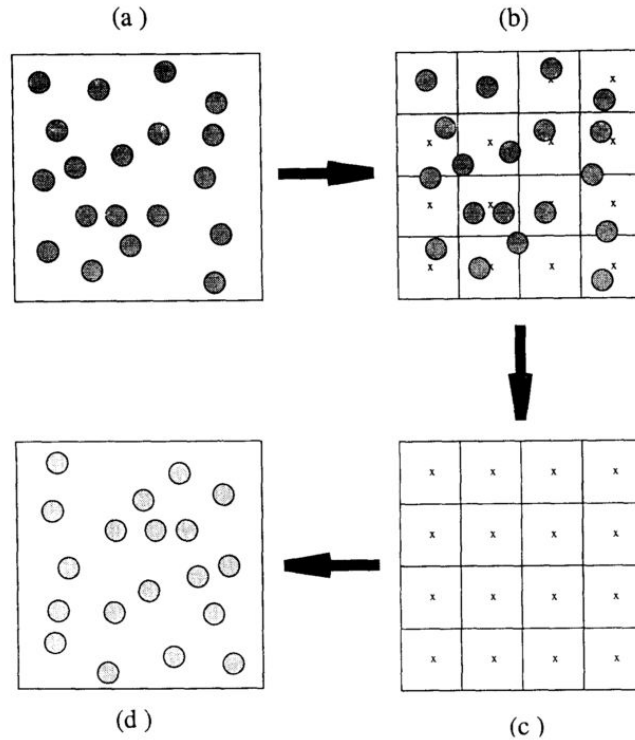
Passons maintenant à la distribution courte portée. Nous résolvons à nouveau l'équation de Poisson pour cette distribution, donnée par l'équation A.9 et, après calcul, nous obtenons :

$$E_{cp} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{\vec{r}_i - \vec{r}_j} \operatorname{erfc} \left( \sqrt{\alpha} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right), \quad (\text{A.15})$$

où  $\text{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire.

Nous pouvons donc maintenant estimer l'énergie potentielle totale en choisissant le rayon de coupure au-delà duquel les interactions courte portée ne sont plus calculées, souvent fixé aux alentours du nanomètre, et en ajustant la valeur du paramètre  $\alpha$ , qui gère la convergence dans l'espace direct et réciproque. Cette méthode évolue de façon optimale en  $O(n^{3/2})$ , ce qui permet de réaliser des simulations relativement rapides.

D'autres méthodes ont été développées par la suite pour améliorer la rapidité de cette estimation. L'une des méthodes de référence, développée dans le milieu des années 1990, se nomme la technique "Particle-Particle Particle-Mesh" (PPPM ou P3M). Elle garde la même idée que dans la méthode d'Ewald, à savoir, séparer en deux contributions l'énergie potentielle. L'amélioration de l'algorithme se situe dans l'évaluation du potentiel longue portée. La Figure



**Figure A.2** – Schéma en deux dimensions pour l'évaluation du potentiel longue portée dans la méthode PPPM, extrait de l'article [225].

A.2 schématise la méthode PPPM. (a) La position des ions est enregistrée et la densité de charges  $\rho_{lp}$  est évaluée. (b) Une grille régulière est créée avec une certaine résolution. La valeur de la densité est estimée par une méthode d'interpolation à chaque noeud de la grille. (c) Le potentiel et les forces sont calculés à partir de la grille en utilisant une technique de transformée de Fourier rapide. (d) Le potentiel et les forces sont finalement interpolés aux coordon-

nées des ions et l'évaluation de l'énergie potentielle totale peut être faite. Tout l'intérêt de cette technique repose sur l'emploi d'une transformée de Fourier rapide qui confère à l'algorithme une complexité en  $O(N \ln(N))$

Bien d'autres méthodes ont été développées au cours du vingtième siècle, ce qui démontre la difficulté du calcul des forces coulombiennes en Dynamique Moléculaire et aussi de son intérêt. Une synthèse des modèles les plus utilisés a été réalisée par Toukmaji *et al.* [225].

## A.4 Le potentiel interatomique de Buckingham

Matsui *et al.* [156, 154, 155] ont adapté le potentiel interatomique de Buckingham pour l'étude des minéraux tels que  $\text{MgSiO}_3$  sous pression, afin de comprendre la structure de ces matériaux dans le manteau supérieur de la Terre. Le cristal d'oxyde de magnésium a la même structure que le cristal de chlorure de sodium, à savoir que les atomes d'oxygène ont un réseau de Bravais cubique à faces centrées et que les atomes de magnésium en occupent les sites octaédriques. Il s'agit d'un cristal ionique car les différences d'électronégativité sont importantes entre les atomes d'oxygène et de magnésium. Ainsi, le cristal est composé d'anions  $\text{O}^{\delta-}$  et de cations  $\text{Mg}^{\delta+}$ . Le potentiel interatomique total est un potentiel de paire entre deux atomes  $i$  et  $j$  séparés par une distance  $r_{ij}$  donnée par la formule :

$$U(r_{ij}) = f (B_i + B_j) \exp \left( \frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j} \right) - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (\text{A.16})$$

Les deux premiers termes représentent le potentiel de Buckingham [31] qui simule l'interaction entre deux atomes non chargés et non liés. Le terme exponentiel est répulsif et modélise la non-pénétration des nuages électroniques des deux atomes. Le paramètre  $A_i$  est le rayon de répulsion du nuage électronique et  $B_i$  la portée spatiale de ce terme.  $f$  est une constante égale à 4,184 kJ.Å<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Le terme  $r_{ij}^{-6}$  est attractif et intervient dans le potentiel de Van der Waals. Il correspond aux corrélations entre les fluctuations des dipôles des atomes  $i$  et  $j$ .  $C_i$  est un paramètre constant. Enfin, le dernier terme électrostatique permet de prendre en compte le fait que les atomes sont chargés.  $q_i$  est la charge électrique de l'atome  $i$ .

Les paramètres sont calculés par des algorithmes d'optimisation afin de reproduire les données expérimentales relatives à la structure, au module d'élasticité et au critère de neutralité électrique. Ils sont donnés dans l'article de Matsui [155] et sont résumés dans le Tableau A.2.

Le rayon de coupure des interactions non électrostatiques est fixé à 9,3 Å et celui des interactions électrostatiques courte portée à 10,0 Å. La méthode d'Ewald est utilisée pour calculer les interactions électrostatiques longue portée avec une précision sur l'évaluation des forces à  $10^{-4}$ .

	$q_i$	$A_i$ (Å)	$B_i$ (Å)	$C_i$ (Å <sup>3</sup> √ $kJ.mol^{-1}$ )
Mg	1,4	1,0133	0,052	0,0
O	-1,4	1,8020	0,15	54

**Table A.2** – Paramètres pour le potentiel interatomique pour un cristal massif d'oxyde de magnésium.

## A.5 Le potentiel de Stillinger-Weber

Stillinger et Weber [210] ont créé un nouveau type de potentiel pour modéliser les matériaux à liaison covalente, tel que le silicium puis le germanium. Ils étaient notamment motivés vers la simulation des phases liquides de ces systèmes.

Pour cela, ils ont considéré qu'il fallait prendre en compte les interactions entre trois premiers voisins via un potentiel à trois corps afin de contraindre les angles de liaison. Ceci vient du fait que les liaisons entre atomes de silicium sont très directionnelles, où chaque atome de silicium est au centre d'un tétraèdre. Ainsi, le potentiel de Stillinger-Weber s'écrit sous la forme :

$$U_{SW} = \sum_{i,j < i} \phi_2(|\vec{r}_{ij}|) + \sum_{i,j \neq i, k < j} \phi_3(|\vec{r}_{ij}|, |\vec{r}_{ik}|, \theta_{ijk}). \quad (A.17)$$

La partie à deux corps  $\phi_2(|\vec{r}_{ij}|)$  dépend seulement de la position relative entre les deux atomes  $i$  et  $j$ . Elle permet d'ajuster la longueur de la liaison entre deux atomes de silicium voisins. Sept paramètres d'ajustement  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $p$ ,  $q$  et  $a$  sont présents dans l'expression de  $\phi_2(|\vec{r}_{ij}|)$  :

$$\begin{aligned} \phi_2(|\vec{r}_{ij}|) &= A\epsilon \left( B \left( \frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|} \right)^p - \left( \frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|} \right)^q \right) \exp \left( \frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}| - a\sigma} \right), \text{ si } |\vec{r}_{ij}| \leq a\sigma \\ &= 0, \text{ si } |\vec{r}_{ij}| > a\sigma. \end{aligned} \quad (A.18)$$

La forme de ce terme est très semblable au potentiel de Lennard-Jones avec  $\epsilon$  représentant la profondeur du potentiel,  $\sigma$  étant relié à la distance entre atomes à l'équilibre,  $B$  l'importance du terme répulsif comparé au terme attractif.  $a\sigma$  donne le rayon de coupure du potentiel à deux corps et le facteur exponentiel permet une décroissance continue du potentiel vers zéro pour  $|\vec{r}_{ij}| = a\sigma$ .

Le potentiel à trois corps  $\phi_3(|\vec{r}_{ij}|, |\vec{r}_{ik}|, \theta_{ijk})$  permet, quant à lui, de contrôler l'angle entre un triplet d'atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$ , où l'atome  $i$  est au centre de cet angle. Deux paramètres d'ajustement  $\lambda$  et  $\gamma$  sont nécessaires à l'écriture de ce terme à trois corps :

$$\begin{aligned} \phi_3(|\vec{r}_{ij}|, |\vec{r}_{ik}|, \theta_{ijk}) &= \lambda\epsilon \left( \cos(\theta_{ijk}) - \cos(\theta_{ijk}^{eq}) \right)^2 \exp \left( \frac{\gamma\sigma}{|\vec{r}_{ij}| - a\sigma} \right) \\ &\quad \exp \left( \frac{\gamma\sigma}{|\vec{r}_{ik}| - a\sigma} \right), \text{ si } |\vec{r}_{ij}| \leq a\sigma \text{ et } |\vec{r}_{ik}| \leq a\sigma \\ &= 0, \text{ sinon.} \end{aligned} \quad (A.19)$$

$\theta_{ijk}^{eq}$  est l'angle à l'équilibre entre les atomes  $i$ ,  $j$  et  $k$ , qui est de  $109,4^\circ$  pour un tétraèdre, donc  $\cos(\theta_{ijk}^{eq}) = -1/3$ . Les paramètres  $\lambda$  et  $A$  donnent l'importance relative entre le terme à deux corps et celui à trois corps.

Ainsi, ces deux potentiels maintiennent la stabilité de la structure du cristal de silicium, qui possède un réseau diamant dans sa phase solide à conditions ambiantes. Finalement, les paramètres pour le silicium sont donnés dans le Tableau A.3. Ce potentiel permet de simuler la structure diamant des semi-

Paramètres	Valeur
$\epsilon$	2,1683 eV
$\sigma$	2,0951 Å
$a$	1,80
$\lambda$	21,0
$\gamma$	1,20
$A$	7,049556277
$B$	0,6022245584
$p$	4,0
$q$	0,0

**Table A.3** – Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour le cristal de silicium.

conducteurs de la quatrième colonne du tableau périodique, mais ne permet pas de modéliser d'autres structures. Ceci vient notamment de la contrainte angulaire qui force les atomes à se mettre dans une configuration tétraédrique. En conclusion, ce potentiel est l'un des plus utilisés pour la modélisation du silicium, avec le potentiel de Tersoff.

## A.6 Le potentiel de Tersoff

Tersoff [215, 216, 217] s'est lui aussi intéressé aux interactions dans les systèmes covalents composés par exemple de silicium ou de carbone. L'un des désavantages du potentiel de Stillinger-Weber est d'utiliser un potentiel à trois corps afin de contraindre les angles de liaison. Ceci limite l'utilisation du potentiel à une structure particulière. Tersoff a voulu développer un potentiel interatomique plus général qui prend directement en compte le nombre de coordination de chaque atome. Cela permet donc de modéliser différentes phases d'un même matériau avec le même potentiel.

La forme générale du potentiel de Tersoff s'écrit comme :

$$E = \sum_{i,j < i} V_{ij}(R_{ij}) \quad (\text{A.20})$$

avec  $R_{ij} = |\vec{R}_{ij}|$  et

$$V_{ij}(R_{ij}) = f_c(R_{ij}) (f_r(R_{ij}) - b_{ij} f_a(R_{ij})). \quad (\text{A.21})$$

Tout comme dans le cas du potentiel de Lennard-Jones ou celui de Morse,  $V_{ij}$  est donc composé d'un terme répulsif  $f_r(R)$  lié à la non-pénétration des nuages électroniques et un terme attractif  $f_a(R)$  qui gère la modélisation des liaisons covalentes. Un rayon de coupure est imposé via le terme de coupure  $f_c(R_{ij})$

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } R_{ij} < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{R_{ij} - R}{D}\right) & \text{si } R - D < R_{ij} < R + D \\ 0 & \text{si } R_{ij} > R + D \end{cases} \quad (\text{A.22})$$

Les paramètres  $R$  et  $D$  sont choisis de façon à considérer seulement les plus proches voisins pour la structure considérée.

Les quantités attractives et répulsives ont la forme du potentiel de Morse :

$$\begin{aligned} f_r(R_{ij}) &= A \exp(-\lambda_1 R_{ij}), \\ f_a(R_{ij}) &= B \exp(-\lambda_2 R_{ij}). \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

Le coefficient  $b_{ij}$  est celui qui prend en compte le nombre de coordination des atomes, c'est-à-dire à combien de voisins ils sont liés. L'idée générale de Tersoff est de considérer que l'énergie de cette liaison est d'autant plus faible que le nombre de coordination est élevé.  $b_{ij}$  s'exprime de la façon suivante :

$$b_{ij} = \frac{1}{\left(1 + \beta^n \xi_{ij}^n\right)^{\frac{1}{2n}}}. \quad (\text{A.24})$$

$\xi_{ij}$  est défini comme l'ordre de la liaison. Il s'exprime comme :

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq \{i,j\}} f_c(R_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp(\lambda_3^m (R_{ij} - R_{ik})^m) \quad (\text{A.25})$$

avec

$$g(\theta) = \gamma \left( 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2} \right). \quad (\text{A.26})$$

Ainsi, pour une liaison  $i - j$  donnée, ce terme n'aura des valeurs notables pour une autre liaison  $i - k$  que si  $R_{ik}$  est plus petit que  $R_{ij}$ .  $1/\lambda_3$  permet de discriminer les liaisons prépondérantes aux alentours de la liaison  $i - j$ . La fonction angulaire a une valeur minimale pour  $\theta_{ijk} = \theta_0$ , ce qui permet de favoriser les angles les plus proches de la valeur d'équilibre.

Tersoff a calculé les paramètres de son potentiel pour le cristal de silicium dans sa phase diamant [217]. Ils sont référencés dans le Tableau A.4.

Lindsay *et al.* ont repris le potentiel de Tersoff et ont adapté les paramètres pour le graphène et le graphite. Ils ont obtenu les résultats indiqués dans le Tableau A.5.



Paramètres	Valeur
$A$	3264,7 eV
$B$	95,373 eV
$\lambda_1$	3,2394 Å <sup>-1</sup>
$\lambda_2$	1,3258 Å <sup>-1</sup>
$\beta$	0,33675
$n$	22,956
$\lambda_3$	1,3258 Å <sup>-1</sup>
$m$	3,0
$c$	4,8381
$d$	2,0417
$\cos(\theta_0)$	0
$R$	3,0 Å
$D$	0,2 Å

**Table A.4** – Paramètres du potentiel de Tersoff pour le cristal de silicium dans sa phase diamant.

Paramètres	Valeur
$A$	1393,6 eV
$B$	430,0 eV
$\lambda_1$	3,4879 Å <sup>-1</sup>
$\lambda_2$	2,2119 Å <sup>-1</sup>
$\beta$	1.5724 10 <sup>-7</sup>
$n$	0,72751
$\lambda_3$	1,3258 Å <sup>-1</sup>
$m$	3,0
$c$	38049,0
$d$	4,3484
$\cos(\theta_0)$	0,930
$R$	1,95 Å
$D$	0,15 Å

**Table A.5** – Paramètres du potentiel de Tersoff pour le graphène et le graphite.

## A.7 Le potentiel MEAM

La méthode MEAM ("*Modified Embedded-Atom Method*") permet de simuler des systèmes métalliques par Dynamique Moléculaire. L'existence d'électrons libres dans ce type de matériaux fait qu'il est impossible d'utiliser une forme classique de potentiel interatomique. La méthode MEAM prend en compte la présence d'une densité électronique continue afin d'évaluer les forces que ressentent les ions du système.

La première version, nommée EAM (*"Embedded-Atom Method"*), a été développée par Daw et Baskes [55] en 1983. Son principe est le suivant. Nous enlevons un atome  $i$  du système considéré. Nous notons  $\rho_i$  la densité électronique générée par l'ensemble des autres atomes. L'énergie potentielle pour l'atome  $i$  correspond à l'énergie nécessaire pour placer cet atome à la position  $\vec{R}_i$ . Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$E = \sum_i \left( F(\rho_i) + \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right), \quad (\text{A.27})$$

où  $\phi_{ij}(R_{ij})$  est un potentiel de paire. La fonction  $F(\rho_i)$  simule donc les liaisons métalliques de l'atome  $i$  avec le reste du système. L'une des limites de cette méthode est de ne pas prendre en compte la direction privilégiée des liaisons interatomiques. En effet, une modification locale de la densité électronique doit être considérée ce qui n'est pas le cas dans ce premier modèle.

La méthode EAM a donc été modifiée afin de pallier cette limitation en 1992 [13]. La méthode MEAM introduit un facteur d'écrantage à la fois dans l'expression de la densité électronique et dans le potentiel de paire. L'idée derrière ce choix est de considérer que lorsqu'un atome est placé entre deux atomes  $i$  et  $j$ , ces deux derniers n'interagiront plus avec la même intensité. Cela permet donc de prendre en compte l'environnement local autour de chaque atome et donc de simuler différents types de systèmes.

Les paramètres utilisés pour ce potentiel sont présentés dans la Référence [129].

## A.8 Le potentiel de DREIDING

La modélisation de macromolécules a pris énormément d'ampleur durant ces vingt dernières années, notamment pour l'étude des structures de protéines et d'acides nucléiques. Différents types de potentiels ont vu le jour, dont les plus utilisés sont les logiciels Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM), AMBER ou GROMOS. Le potentiel de DREIDING [158] fait partie de cette famille et a le grand mérite d'être libre. Les mêmes formes de potentiels sont employées entre ces différents modèles, seuls les paramètres diffèrent.

Le potentiel de DREIDING est composé de deux types d'interaction : les interactions de liaison et les interactions entre couples d'atomes non soumis aux interactions de liaison.

L'énergie potentielle de liaison est constituée de quatre termes.

- Le premier est l'énergie qui gère la distance entre deux atomes voisins. Elle ne dépend que de la distance entre ces deux atomes. Il est possible de choisir, soit des interactions harmoniques, soit de type Morse. Les constantes de force sont les mêmes quelles que soient les paires d'atomes considérées et seules les distances d'équilibre dépendent des types d'atomes.

Malgré cette grossière approximation, le potentiel arrive à des résultats plus que satisfaisants.

- Le second terme est l'énergie angulaire afin d'ajuster les angles entre deux liaisons successives, il s'agit donc d'un potentiel à trois corps. Elle est de type harmonique et cette fois-ci, les constantes de force dépendent de l'angle d'équilibre de l'atome au milieu des deux liaisons.
- Le troisième terme est une énergie de dièdre qui gère les contraintes géométriques entre deux liaisons séparées par une troisième. Quatre corps sont mis en jeu dans cette interaction. Il est, par exemple, employé pour modéliser une double liaison carbone-carbone où les quatre atomes liés à la double liaison doivent rester dans le même plan.
- Le dernier terme est un autre potentiel à quatre corps qui permet de décrire la facilité avec laquelle un atome lié à trois autres peut garder ses trois liaisons dans le même plan. Un exemple est la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dont on sait qu'il existe une énergie de barrière à franchir pour faire retourner les trois liaisons de la molécule.

Les interactions de longue portée sont de trois types.

- Le premier est une énergie coulombienne due au fait que les atomes de la molécule ont des charges électriques partielles. Ceci vient du fait qu'ils ont des électronégativités différentes, c'est-à-dire une capacité plus ou moins grande à attirer vers eux les électrons mis en jeu dans la liaison chimique. Par exemple, dans une liaison C-O, l'atome d'oxygène est plus électronégatif que celui de carbone, il aura donc une charge partielle négative et l'atome de carbone, une charge positive.
- Le second type d'interaction est de type Van der Waals, décrit dans la partie A.2, plus précisément un potentiel de Lennard-Jones, afin de modéliser les interactions dipolaires.
- Le dernier potentiel considère les liaisons hydrogène afin de bien modéliser les interactions entre un atome quelconque et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif. Ceci est, par exemple, important pour l'eau dont la liaison hydrogène joue un rôle prépondérant sur ses propriétés macroscopiques ou sur le repliement de certaines protéines.

Le potentiel a été validé en étudiant la géométrie de dizaines de molécules organiques et les énergies de barrière. Les paramètres du potentiel pour la plupart des atomes constituant les molécules organiques, sont donnés dans l'article originel de DREIDING [158].

## A.9 Le potentiel TIP3P pour l'eau

L'eau est sûrement le liquide le plus étudié, étant omniprésent sur Terre, que ce soit au niveau biologique, industriel, océanographique... Il est donc normal qu'une grande variété de potentiel interatomique ait été développée au cours du siècle dernier pour modéliser ce fluide. Une synthèse complète des différents

modèles et de leur comparaison [79] pourra être consultée par le lecteur intéressé par une vue d'ensemble de ce domaine.

Nous avons choisi le potentiel TIP3P pour modéliser le potentiel de l'eau [105, 85]. L'avantage de ce potentiel est d'être facilement implémentable, d'être rapide et suffisamment précis. Il simule correctement, entre autres, la densité volumique de l'eau à température ambiante, l'enthalpie de vaporisation ou la structure de la fonction de distribution de paires. Dans le modèle TIP3P, les trois atomes constituant la molécule d'eau sont simulés explicitement. Les atomes d'hydrogène possèdent une charge partielle de +0.417 et l'atome d'oxygène possède une charge partielle de -0.8340. Un potentiel coulombien prend en compte les interactions électrostatiques. Un potentiel de Lennard-Jones est également utilisé pour les interactions oxygène-oxygène avec pour coefficient  $\epsilon = 0.15 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et  $\sigma = 3.15 \text{ \AA}$ .

D'autres potentiels ont été créés par la suite pour améliorer ce modèle, notamment en rajoutant des points fictifs qui portent une charge partielle afin de mieux modéliser le nuage électronique de la molécule, tel que le modèle TIP4P.



# Bibliographie

- [1] S. A. Adelman and J. D. Doll. Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering: General formulation for classical scattering off harmonic solids. *The Journal of Chemical Physics*, 64(6):2375–2388, 1976. p. [224](#)
- [2] R. Alimi, A. Garcia-Vela, and R. B. Gerber. A remedy for zero-point energy problems in classical trajectories: A combined semiclassical/classical molecular dynamics algorithm. *Journal of Chemical Physics*, 96:2034, 1992. p. [226](#)
- [3] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980. p. [32](#)
- [4] O. L. Anderson and I. Suzuki. Anharmonicity of three minerals at high temperature: Forsterite, fayalite, and periclase. *Journal of Geophysical Research*, 88(B4):3549, 1983. p. [xxiv](#), [238](#), [239](#)
- [5] Thomas L. Andresen, Simon S. Jensen, and Kent Jørgensen. Advanced strategies in liposomal cancer therapy: Problems and prospects of active and tumor specific drug release. *Progress in Lipid Research*, 44(1):68–97, 2005. p. [256](#)
- [6] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, volume 2. Saunders College, 1976. p. [13](#)
- [7] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature materials*, 9(3):205–213, 2010. p. [137](#)
- [8] G. Baffou and R. Quidant. Nanoplasmonics for chemistry. *Chemical Society Reviews*, 43(11):3898, 2014. p. [137](#)
- [9] A. D. Bangham and R. W. Horne. Negative staining of phospholipids and their structural modification by surface-active agents as observed in the electron microscope. *Journal of molecular biology*, 8:660–668, 1964. p. [255](#)
- [10] S. M. Barnett, S. Franke-Arnold, A. S. Arnold, and C. Baxter. Coherence length for a trapped Bose gas. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(19), 2000. p. [62](#), [92](#)
- [11] J. L. Barrat and D. Rodney. Portable Implementation of a Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Statistical Physics*, 144(3):679–689, 2011. p. [229](#)

- [12] A. Bartels, T. Dekorsy, H. Kurz, and K. Köhler. Coherent Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons in Semiconductor Superlattices: Excitation and Detection. *Physical Review Letters*, 82(5):1044–1047, 1999. p. 60
- [13] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46(5):2727–2742, 1992. p. 283
- [14] O. N. Bedoya-Martínez, J.L. Barrat, and D. Rodney. Computation of the thermal conductivity using methods based on classical and quantum molecular dynamics. *Physical Review B*, 89(1):014303, 2014. p. xxv, 251, 264
- [15] R. J. Bell and P. Dean. Atomic vibrations in vitreous silica. *Discussions of the Faraday Society*, 50:55, 1970. p. 84
- [16] M. Ben-Nun and R. D. Levine. On the zero point energy in classical trajectory computations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(18):8136, 1996. p. 226
- [17] M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11):115433, 2003. p. xx, 127
- [18] A. Bezett, E. Toth, and P. B. Blakie. Two-point correlations of a trapped interacting Bose gas at finite temperature. *Physical Review A*, 77(2):1–8, 2008. p. 62, 92
- [19] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons, Inc., 1983. p. 131
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 2008. p. 189
- [21] N. Bonini, J. Garg, and N. Marzari. Acoustic phonon lifetimes and thermal transport in free-standing and strained graphene. *Nano Letters*, 12(6):2673–2678, 2012. p. 73
- [22] T. Borca-Tasciuc, W. Liu, J. Liu, T. Zeng, D. W. Song, C. D. Moore, G. Chen, K. L. Wang, M. S. Goorsky, T. Radetic, R. Gronsky, T. Koga, and M. S. Dresselhaus. Thermal conductivity of symmetrically strained Si/Ge superlattices. *Superlattices and Microstructures*, 28(3):199–206, 2000. p. 89
- [23] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*, 1961. p. 61
- [24] A. Bosak and M. Krisch. Phonon density of states probed by inelastic x-ray scattering. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(22):1–9, 2005. p. 236
- [25] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T. W. Ebbesen. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature*, 440(7083):508–11, 2006. p. xx, 135, 136
- [26] G. Bozzuto and A. Molinari. Liposomes as nanomedical devices. *International journal of nanomedicine*, 10:975–999, 2015. p. xxv, 253
- [27] D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo, and D. A. Stewart.

- Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Applied Physics Letters*, 91(23), 2007. p. [228](#)
- [28] D. A. Broido and T. L. Reinecke. Lattice thermal conductivity of superlattice structures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 70(8):1–4, 2004. p. [228](#)
- [29] D. A. Broido, A. Ward, and N. Mingo. Lattice thermal conductivity of silicon from empirical interatomic potentials. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(1):1–8, 2005. p. [228](#)
- [30] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond Room Temperature Measurement of the Electron-Phonon Coupling Constant in Metallic Superconductors. *Physical Review Letters*, 64(18):2172–2175, 1990. p. [199](#)
- [31] R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 168(933):264–283, 1938. p. [278](#)
- [32] Ph Buffat and J.-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6):2287–2298, 1976. p. [207](#)
- [33] J. Callaway. Model for lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Physical Review*, 113(4):1046–1051, 1959. p. [228](#)
- [34] K. Capelle. A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006. p. [146](#)
- [35] W. S. Capinski and H. J. Maris. Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices. *Physica B: Condensed Matter*, 219-220(1-4):699–701, 1996. p. [89](#)
- [36] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, 1985. p. [145](#)
- [37] R. Carminati and J.-J. Greffet. Near-Field Effects in Spatial Coherence of Thermal Sources. *Physical Review Letters*, 82(8):1660–1663, 1999. p. [62](#)
- [38] A U. H. Castro Neto, Nmr M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea, and A. H. C. Neto. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009. p. [71](#)
- [39] M. Ceriotti, G. Bussi, and M. Parrinello. Langevin equation with colored noise for constant-temperature molecular dynamics simulations. *Physical Review Letters*, 102(2):1–4, 2009. p. [225](#)
- [40] M. Ceriotti, G. Bussi, and M. Parrinello. Colored-noise thermostats a la Carte. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(4):1170–1180, 2010. p. [225](#)
- [41] S. Chakraborty, C. A. Kleint, A. Heinrich, C. M. Schneider, J. Schumann, M. Falke, and S. Teichert. Thermal conductivity in strain symmetrized Si/Ge superlattices on Si(111). *Applied Physics Letters*, 83(20), 2003. p. [91](#), [112](#)
- [42] Y. Chalopin, H. Dammak, M. Laroche, M. Hayoun, and J. J. Greffet.



- Radiative heat transfer from a black body to dielectric nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(22):1–7, 2011. p. 225
- [43] Y. Chalopin, K. Esfarjani, A. Henry, S. Volz, and G. Chen. Thermal interface conductance in Si/Ge superlattices by equilibrium molecular dynamics. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(19):1–7, 2012. p. 43, 91
- [44] G. Chen. Size and Interface Effects on Thermal Conductivity of Superlattices and Periodic Thin-Film Structures. *Journal of Heat Transfer*, 119(2):220, 1997. p. 61, 90
- [45] G. Chen. Phonon Wave Heat Conduction in Thin Films and Superlattices. *Journal of Heat Transfer*, 121(4):945, 1999. p. 68, 90, 91
- [46] J. K. Chen, D. Y. Tzou, and J. E. Beraun. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49(1-2):307–316, 2006. p. 200
- [47] Y. Chen, D. Li, J. R. Lukes, Z. Ni, and M. Chen. Minimum superlattice thermal conductivity from molecular dynamics. *Physical Review B*, 72(17), 2005. p. xviii, 91, 94, 112, 115
- [48] Yu Hang Chui, Ian K. Snook, and Salvy P. Russo. Visualization and analysis of structural ordering during crystallization of a gold nanoparticle. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(19):1–6, 2007. p. 207
- [49] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique I*. Masson, 1977. p. 218
- [50] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossar. Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices. *Physical Review B*, 31(4):2080–2091, 1985. p. 88
- [51] G. Czakó, A. L. Kaledin, and J. M. Bowman. A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer. *Journal of Chemical Physics*, 132(16), 2010. p. 226
- [52] B. Daly, H. Maris, K. Imamura, and S. Tamura. Molecular dynamics calculation of the thermal conductivity of superlattices. *Physical Review B*, 66(2):1–7, 2002. p. 91, 112
- [53] C. Dames and G. Chen. Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires. *Journal of Applied Physics*, 95(2):682–693, 2004. p. 107
- [54] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, and J. J. Greffet. Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation. *Physical Review Letters*, 103(19):1–4, 2009. p. xxiii, 225, 226
- [55] M. S. Daw and M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50(17):1285–1288, 1983. p. 283
- [56] P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annalen der Physik*, 344:789–839, 1912. p. 221

- [57] W. DeSorbo. Specific Heat of Diamond at Low Temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):876, 1953. p. [xxiii](#), [221](#)
- [58] A. Dhar and D. Roy. Heat transport in harmonic lattices. *Journal of Statistical Physics*, 125(4):805–824, 2006. p. [224](#)
- [59] Dolling G. *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*. IAEA, Vienna, 1963. p. [xvi](#), [38](#), [39](#)
- [60] N. L. Doltsinis and D. Marx. Nonadiabatic Car-Parrinello molecular dynamics. *Physical review letters*, 88(16):166402, 2002. p. [146](#)
- [61] D. M. Duffy and A. M. Rutherford. Including the effects of electronic stopping and electron-ion interactions in radiation damage simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 016207, 2007. p. [210](#), [269](#)
- [62] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16):164705, 2006. p. [128](#)
- [63] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, 1921. p. [275](#)
- [64] Y. Ezzahri, S. Grauby, J. M. Rampnoux, H. Michel, G. Pernot, W. Claeys, S. Dilhaire, C. Rossignol, G. Zeng, and a. Shakouri. Coherent phonons in Si SiGe superlattices. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 75(19):1–11, 2007. p. [60](#)
- [65] Z. Fan, L. F. C. Pereira, H.-Q. Wang, J.-C. Zheng, D. Donadio, and A. Harju. Force and heat current formulas for many-body potentials in molecular dynamics simulations with applications to thermal conductivity calculations. *Physical Review B*, 92(9):094301, 2015. p. [40](#)
- [66] B. Farid and R. W. Godby. Cohesive energies of crystals. *Physical Review B*, 43(17):14248–14250, 1991. p. [154](#)
- [67] C. Favard, J. Wenger, P. F. Lenne, and H. Rigneault. FCS diffusion laws in two-phase lipid membranes: Determination of domain mean size by experiments and Monte Carlo simulations. *Biophysical Journal*, 100(5):1242–1251, 2011. p. [255](#)
- [68] T. Feng, B. Qiu, and X. Ruan. Anharmonicity and necessity of phonon eigenvectors in the phonon normal mode analysis. *Journal of Applied Physics*, 117(19):195102, 2015. p. [46](#)
- [69] S. Franke-Arnold, G. Huyet, and S. M. Barnett. Measures of coherence for trapped matter waves. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 34(5):945–964, 2001. p. [62](#)
- [70] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of Molecular Structure. I. Computational Procedure. LiH as an Example. *The Journal of Chemical Physics*, 47(10):3707–3713, 1967. p. [147](#)
- [71] A. A. Frost. Floating Spherical Gaussian Orbital Model of Molecular Structure. II. One and TwoElectronPair Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 47(10):3707–3713, 1967. p. [147](#)
- [72] J. Garg and G. Chen. Minimum thermal conductivity in superlattices: A first-principles formalism. *Physical Review B*, 87(14):1–5, 2013. p. [112](#),

117

- [73] J. Gasteiger and M. Marsili. Iterative partial equalization of orbital electronegativity - a rapid access to atomic charges. *Tetrahedron*, 36(22):3219–3228, 1980. p. 257
- [74] S. Ghose, M. Krisch, A. R. Oganov, A. Beraud, A. Bosak, R. Gulve, R. Seelaboyina, H. Yang, and S. K. Saxena. Lattice dynamics of MgO at high pressure: Theory and experiment. *Physical Review Letters*, 96(3):25–28, 2006. p. 236
- [75] M. Gill-Comeau and L. J. Lewis. On the importance of collective excitations for thermal transport in graphene. *Applied Physics Letters*, 106(19):193104, 2015. p. 73
- [76] D. E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*. Addison-Wesley Publishing Company, 1989. p. 167
- [77] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics*, 4(2):83–91, 2010. p. 135
- [78] A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov. Graphene plasmonics. *Nat. Photonics*, 6(October):749 – 758, 2012. p. 134
- [79] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, 101(1-3):219–260, 2002. p. 285
- [80] S. Habershon and D. E. Manolopoulos. Zero point energy leakage in condensed phase dynamics: An assessment of quantum simulation methods for liquid water. *Journal of Chemical Physics*, 131(24), 2009. p. 226
- [81] Thomas Heimburg. *Thermal Biophysics of Membranes*. Wiley, 2007. p. xxv, 254, 255
- [82] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 62(4):1544, 1975. p. 147
- [83] H. Heller, M. Schaefer, and K. Schulten. Molecular Dynamics Simulation of a Bilayer of 200 Lipids in the Gel and in the Liquid Crystal Phase. *J. Phys. Chem.*, 97(31):8343–8360, 1993. p. 261
- [84] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(23):13549–54, 2003. p. xxii, 181
- [85] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*, volume 25. CRC Press, 1988. p. 257, 285
- [86] M. G. Holland. Analysis of Lattice Thermal Conductivity. *Physical Review*, 132(6):2461–2471, 1963. p. 228
- [87] M. G. Holland. Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies. *Physical Review A*, 134(1964):471–480, 1964. p. 228
- [88] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985. p. 32
- [89] G. Y. Hu and R. F. O’Connell. Quantum transport for a many-body

- system using a quantum Langevin-equation approach. *Physical Review B*, 36(11):5798–5808, 1987. p. [224](#)
- [90] K. C. Huang, E. Lidorikis, X. Jiang, J. D. Joannopoulos, K. A. Nelson, P. Bienstman, and S. Fan. Nature of lossy Bloch states in polaritonic photonic crystals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(19), 2004. p. [76](#)
- [91] S. C. Huberman, J. M. Larkin, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Disruption of superlattice phonons by interfacial mixing. *Physical Review B*, 88(15):1–12, 2013. p. [117](#)
- [92] S. T. Huxtable, A. R. Abramson, C. L. Tien, A. Majumdar, C. Labounty, X. Fan, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri, and E. T. Croke. Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices. *Applied Physics Letters*, 80(10):1737–1739, 2002. p. [89](#)
- [93] A. Huynh, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, B. Perrin, A. Fainstein, M. F. Pascual-Winter, E. Peronne, and A. Lemaître. Subterahertz Phonon Dynamics in Acoustic Nanocavities. *Physical Review Letters*, 97(11):115502, 2006. p. [60](#)
- [94] A. Huynh, B. Perrin, B. Jusserand, and A. Lemaître. Terahertz coherent acoustic experiments with semiconductor superlattices. *Applied Physics Letters*, 99(19):19–22, 2011. p. [60](#)
- [95] A. Huynh, B. Perrin, N. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, A. Fainstein, and A. Lemaître. Subterahertz monochromatic acoustic wave propagation using semiconductor superlattices as transducers. *Physical Review B*, 78(23):2–5, 2008. p. [60](#)
- [96] P. Hyldgaard and G. Mahan. Phonon superlattice transport. *Physical Review B*, 56(17):10754–10757, 1997. p. [88](#)
- [97] K. Imamura, Y. Tanaka, N. Nishiguchi, S. Tamura, and H. J. Maris. Lattice thermal conductivity in superlattices: molecular dynamics calculations with a heat reservoir method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(50):8679–8690, 2003. p. [91](#), [112](#)
- [98] M. L. Immordino, F. Dosio, and L. Cattel. Stealth liposomes: Review of the basic science, rationale, and clinical applications, existing and potential. *International Journal of Nanomedicine*, 1(3):297–315, 2006. p. [255](#)
- [99] L. M. Ivanova, P. A. Aleksandrov, and K. D. Demakov. Thermoelectric properties of vapor-grown polycrystalline cubic SiC. *Inorganic Materials*, 42(11):1205–1209, 2006. p. [107](#)
- [100] A. A. Jaramillo-Botero, J. Su, A. Qi, and W. A. III Goddard. Large-Scale, Long-Term Nonadiabatic Electron Molecular Dynamics for Describing Material Properties and Phenomena in Extreme Environments. *Journal of computational chemistry*, 32(16):497–512, 2011. p. [xx](#), [147](#), [150](#), [157](#)
- [101] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972. p. [xxii](#), [126](#), [187](#), [188](#), [190](#), [195](#)
- [102] J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields - I. From he

- Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 106(738), 1924. p. [274](#)
- [103] J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. - II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 106(738), 1924. p. [274](#)
- [104] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2):926, 1983. p. [257](#)
- [105] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2):926, 1983. p. [285](#)
- [106] K. Joulain, J.-P. Mulet, F. Marquier, R. Carminati, and J.-J. Greffet. Surface electromagnetic waves thermally excited: Radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field. *Surface Science Reports*, 57(3-4):59–112, 2005. p. [xv](#), [10](#), [11](#)
- [107] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov. Relaxation between electrons and the crystalline lattice. *Soviet Physics*, 4(2), 1957. p. [198](#)
- [108] I. Katayama, K. Sato, S. Koga, J. Takeda, S. Hishita, H. Fukidome, M. Suemitsu, and M. Kitajima. Coherent nanoscale optical-phonon wave packet in graphene layers. *Physical Review B*, 88(24):1–5, 2013. p. [74](#)
- [109] M. Kauranen, A. V. Zayats, R. M. Osgood, L. Cao, N. C. Panoiu, W. Fan, S. Zhang, K. J. Malloy, and Srj Brueck. Nonlinear Plasmonics. *Focus*, 6(October):737–748, 2009. p. [137](#)
- [110] S. Kawata, Y. Inouye, and P. Verma. Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing. *Nature Photonics*, 3(7):388–394, 2009. p. [135](#)
- [111] S. Kim, J. Jin, Y.-J. Kim, I.-Y. Park, Y. Kim, and S.-W. Kim. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement. *Nature*, 453(7196):757–760, 2008. p. [137](#)
- [112] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11):654–657, 2009. p. [137](#)
- [113] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. [13](#)
- [114] P. G. Klemens and R. K. Williams. Thermal conductivity of metals and alloys. *International Materials Reviews*, 31(5):197–215, 1986. p. [197](#)
- [115] P.G. G. Klemens. Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes. *Solid State Physics*, 7(12):1–98, 1958. p. [228](#)
- [116] G. A. Koning, A. M. Eggermont, L. H. Lindner, and T. L. Ten Hagen. Hyperthermia and thermosensitive liposomes for improved delivery of chemotherapeutic drugs to solid tumors. *Pharmaceutical Research*, 27(8):1750–1754, 2010. p. [256](#)
- [117] K. Kono. Thermosensitive polymer-modified liposomes. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53(3):307–319, 2001. p. [256](#)

- [118] Y. A. Kosevich, A. V. Savin, and A. Cantarero. Effects of quantum statistics of phonons on the thermal conductivity of silicon and germanium nanoribbons. *Nanoscale research letters*, 8(1):7, 2013. p. [251](#)
- [119] A. Krokhin and P. Halevi. Influence of weak dissipation on the photonic band structure of periodic composites. *Physical Review B*, 53(3):1205–1214, 1996. p. [76](#)
- [120] R. Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems, 1957. p. [38](#)
- [121] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1):255–284, 1966. p. [223](#)
- [122] Norbert Kučerka, Stephanie Tristram-Nagle, and John F. Nagle. Structure of fully hydrated fluid phase lipid bilayers with monounsaturated chains. *Journal of Membrane Biology*, 208(3):193–202, 2006. p. [262](#), [264](#)
- [123] A. J. C. Ladd, B. Moran, and W. G. Hoover. Lattice thermal conductivity: A comparison of molecular dynamics and anharmonic lattice dynamics. *Physical Review B*, 34(8):5058–5064, 1986. p. [45](#), [228](#)
- [124] J. R. Lakowicz. Plasmonics in biology and plasmon-controlled fluorescence. *Plasmonics*, 1(1):5–33, 2006. p. [137](#)
- [125] E. S. Landry and A. J. H. McGaughey. Effect of interfacial species mixing on phonon transport in semiconductor superlattices. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(7):29–34, 2009. p. [91](#), [112](#)
- [126] G. Lanzani, G. Cerullo, and S. De Silvestri. *Coherent Vibrational Dynamics*. CRC Press, 2007. p. [60](#)
- [127] B. Latour, S. Volz, and Y. Chalopin. Microscopic description of thermal-phonon coherence: From coherent transport to diffuse interface scattering in superlattices. *Physical Review B*, 90(1):014307, 2014. p. [112](#)
- [128] J. Le Gall, M. Olivier, and J.-J. Greffet. Experimental and theoretical study of reflection and coherent thermal emission by a SiC grating supporting a surface-phonon polariton. *Physical Review B*, 55(15):10105–10114, 1997. p. [62](#)
- [129] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. Baskes. Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Physical Review B*, 68(14):1–11, 2003. p. [204](#), [283](#)
- [130] S.-M. Lee, D. G. Cahill, and R. Venkatasubramanian. Thermal conductivity of Si-Ge superlattices. *Applied Physics Letters*, 70(22):2957, 1997. p. [89](#)
- [131] Sukit Leekumjorn and Amadeu K. Sum. Molecular characterization of gel and liquid-crystalline structures of fully hydrated POPC and POPE bilayers. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(21):6026–6033, 2007. p. [260](#), [262](#)
- [132] L. J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat. Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters. *Physical Review B - Condensed Matter and*



- Materials Physics*, 56(4):2248–2257, 1997. p. [206](#)
- [133] B. Li and J. Wang. Anomalous heat conduction and anomalous diffusion in one-dimensional systems. *Physical review letters*, 91(4):044301, 2003. p. [78](#)
  - [134] K. H. Lin and A. Strachan. Thermal transport in SiGe superlattice thin films and nanowires: Effects of specimen and periodic lengths. *Physical Review B*, 87(11):1–9, 2013. p. [97](#), [107](#), [112](#)
  - [135] L. Lindsay, D. Broido, and N. Mingo. Lattice thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes: Beyond the relaxation time approximation and phonon-phonon scattering selection rules. *Physical Review B*, 80(12), 2009. p. [228](#)
  - [136] L. Lindsay and D. A. Broido. Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(20):1–6, 2010. p. [72](#)
  - [137] L. Lindsay and D. a. Broido. Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 84(15), 2011. p. [228](#)
  - [138] L. Lindsay, D. A. Broido, and N. Mingo. Flexural phonons and thermal transport in graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 82(11):2–7, 2010. p. [73](#), [166](#)
  - [139] L. Lindsay, W. Li, J. Carrete, N. Mingo, D. A. Broido, and T. L. Reinecke. Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from first principles. *Physical Review B*, 89(15):155426, 2014. p. [228](#)
  - [140] B J Litman, E N Lewis, and I W Levin. Packing characteristics of highly unsaturated bilayer lipids: Raman spectroscopic studies of multilamellar phosphatidylcholine dispersions. *Biochemistry*, 30(2):313–319, 1991. p. [260](#)
  - [141] F. Liu, S. H. Garofalini, D. King-Smith, and D. Vanderbilt. First-principles study of crystalline silica. *Physical Review B*, 49(18):12528–12534, 1994. p. [159](#)
  - [142] T. C. Lubensky and F. C. MacKintosh. Theory of "Ripple" Phases of Lipid Bilayers. *Physical Review Letters*, 71(10):1565–1568, 1993. p. [254](#)
  - [143] M. N. Luckyanova, J. Garg, K. Esfarjani, A. Jandl, M. T. Bulsara, A. J. Schmidt, A. J. Minnich, S. Chen, M. S. Dresselhaus, Z Ren, E. A. Fitzgerald, and G. Chen. Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices. *Science*, 338(6109), 2012. p. [97](#)
  - [144] X. Luo, T. Qiu, W. Lu, and Z. Ni. Plasmons in graphene: Recent progress and applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 74(11):351–376, 2013. p. [134](#)
  - [145] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007. p. [132](#), [134](#)
  - [146] L. Mandel and E. Wolf. Optical coherence and quantum optics, 1995. p. [62](#)

- [147] A. A. Maradudin and A. E. Fein. Scattering of neutrons by an anharmonic crystal. *Physical Review*, 128(6):2589–2608, 1962. p. [46](#), [228](#)
- [148] M. J. Marcinkowski and N. Brown. Direct Observation of Antiphase Boundaries in the Fe<sub>3</sub>Al Superlattice. *Journal of Applied Physics*, 33(2):537, 1962. p. [107](#)
- [149] R. Maria Kemper, T. Schupp, M. Haberlen, T. Niendorf, H.-J. Maier, A. Dempewolf, F. Bertram, J. Christen, R. Kirste, A. Hoffmann, J. Lindner, and D. Josef As. Anti-phase domains in cubic GaN. *Journal of Applied Physics*, 110(12):123512, 2011. p. [107](#)
- [150] E. Mariani and F. Von Oppen. Flexural phonons in free-standing graphene. *Physical Review Letters*, 100(7):1–4, 2008. p. [73](#)
- [151] F. Marquier, K. Joulain, J. P. Mulet, R. Carminati, J. J. Greffet, and Y. Chen. Coherent spontaneous emission of light by thermal sources. *Physical Review B*, 69(15):1–11, 2004. p. [62](#)
- [152] G. J. Martyna and M. L. Klein. Nose-Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *Physical review letters*, 2635(3), 1992. p. [226](#)
- [153] D. Marx and J. Hutter. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, 1:301–449, 2000. p. [141](#)
- [154] M. Matsui. Molecular dynamics study of MgSiO<sub>3</sub> perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16(3):234–238, 1988. p. [278](#)
- [155] M. Matsui. Molecular dynamics study of the structural and thermodynamic properties of MgO crystal with quantum correction. *The Journal of Chemical Physics*, 91(1):489, 1989. p. [233](#), [278](#)
- [156] M. Matsui, M. Akaogi, and T. Matsumoto. Computational Model of the Structural and Elastic Properties of the Ilmenite and Perovskite Phases of MgSiO<sub>3</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(2):101–106, 1987. p. [278](#)
- [157] J. C. Maxwell Garnett. Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 205(387-401):237–288, 1906. p. [121](#)
- [158] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. III Goddard. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *Journal of Physical chemistry*, 101(Suite 540):8897–8909, 1990. p. [257](#), [283](#), [284](#)
- [159] A. A. Maznev and O. B. Wright. Demystifying umklapp vs . normal scattering in lattice thermal conductivity. *American Journal of Physics*, 82(11), 2014. p. [25](#)
- [160] A. J. H. McGaughey. Predicting Phonon Properties from Equilibrium Molecular Dynamics Simulations. *Annual Review of Heat Transfer*, pages 1–65, 2013. p. [45](#), [66](#), [73](#)
- [161] A. J. H. McGaughey and M. Kaviani. Quantitative validation of the Boltzmann transport equation phonon thermal conductivity model un-



- der the single-mode relaxation time approximation. *Physical Review B*, 69(9):1–13, 2004. p. [45](#)
- [162] H. J. McSkimin and P. Andreatch. Elastic Moduli of Diamond as a Function of Pressure and Temperature. *Journal of Applied Physics*, 43(May 2013):2944–2948, 1972. p. [175](#)
- [163] C. L. Mehta. Coherence-time and effective bandwidth of blackbody radiation. *Il Nuovo Cimento*, 28(2):401–408, 1963. p. [61](#)
- [164] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908. p. [121](#), [131](#)
- [165] W. H. Miller, W. L. Hase, and C. L. Darling. A simple model for correcting the zero point energy problem in classical trajectory simulations of polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 91(5):2863–2868, 1989. p. [226](#)
- [166] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials : current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2(5), 2009. p. [xvi](#), [54](#), [55](#)
- [167] Hazime Mori. Transport, Collective Motion, and Brownian Motion. *Progress of Theoretical Physics*, 33(3):423–455, 1965. p. [223](#)
- [168] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Physical Review*, 34(1), 1929. p. [272](#)
- [169] X. Mu, T. Zhang, D. B. Go, and T. Luo. Coherent and Incoherent Phonon Thermal Transport in Isotopically Modified Graphene Superlattices. *Carbon*, 83:208–216, 2015. p. [112](#)
- [170] J. Y. Murthy, S. V. J. Narumanchi, J. A. Pascual-Gutierrez, T. Wang, C. Ni, and S. R. Mathur. Review of Multiscale Simulation in Submicron Heat Transfer. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 3(1):5–32, 2005. p. [227](#)
- [171] G. Nilsson and G. Nelin. Study of the homology between silicon and germanium by thermal-neutron spectrometry. *Physical Review B*, 6(10):3777–3786, 1972. p. [xvi](#), [38](#), [39](#)
- [172] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984. p. [32](#), [223](#)
- [173] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. p. [71](#)
- [174] Bruno Palpant, Yannick Guillet, Majid Rashidi-Huyeh, and Dominique Prot. Gold nanoparticle assemblies: Thermal behaviour under optical excitation. *Gold Bulletin*, 41(2):105–115, 2008. p. [204](#)
- [175] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*. Springer, 1986. p. [xx](#), [xxi](#), [155](#), [156](#), [162](#), [163](#)
- [176] K. D. Parrish, A. Jain, J. M. Larkin, W. a. Saidi, and A. J. H. McGaughey. Origins of thermal conductivity changes in strained crystals. *Physical Review B*, 90(23):1–9, 2014. p. [228](#)

- [177] J. A. Pascual-Gutierrez, J. Y. Murthy, and R. Viskanta. Thermal conductivity and phonon transport properties of silicon using perturbation theory and the environment-dependent interatomic potential. *Journal of Applied Physics*, 106(6):063532, 2009. p. 228
- [178] R. Peierls. Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395(8):1055–1101, 1929. p. 25
- [179] A.-T. Petit and P.-L. Dulong. Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Annales de Chimie et de Physique*, 10:395–413, 1819. p. 221
- [180] S. Pillai and M. A. Green. Plasmonics for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(9):1481–1486, 2010. p. 137
- [181] D. Pines. Collective energy losses in solids. *Reviews of Modern Physics*, 28(3):184–198, 1956. p. 121
- [182] P. Pirouz, C. M. Chorey, and J. A. Powell. Antiphase boundaries in epitaxially grown B-SiC. *Applied Physics Letters*, 50(4):221, 1987. p. 107
- [183] S. Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short - Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(June 1994):1–19, 1995. p. 29, 169
- [184] D. J. Price and C. L. Brooks. A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation. *Journal of Chemical Physics*, 121(20):10096–10103, 2004. p. 257
- [185] V. K. Pustovalov and V. A. Babenko. Optical properties of gold nanoparticles at laser radiation wavelengths for laser applications in nanotechnology and medicine. *Laser Physics Letters*, 1(10):516–520, 2004. p. xxii, 182
- [186] Z. Qin and J. C. Bischof. Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating. *Chem. Soc. Rev.*, 41(3):1191–1217, 2012. p. xxii, 180, 181, 182, 211, 269
- [187] T. Q. Qiu and C. L. Tien. Heat Transfer Mechanisms During Short-Pulse Laser Heating of Metals. *Journal of Heat Transfer*, 115(4):835, 1993. p. 197, 198
- [188] A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics*, 37(22):5271–5283, 1998. p. xxii, 187, 188, 190
- [189] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G.-M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, and V. Olevano. Band structure of gold from many-body perturbation theory. *Physical Review B*, 86(12):125125, 2012. p. xx, 127
- [190] J. Ravichandran, A. K. Yadav, R. Cheaito, P. B. Rossen, A. Soukiasian, S. J. Suresha, J. C. Duda, B. M. Foley, C.-H. Lee, Y. Zhu, A. W. Lichtenberger, J. E. Moore, D. A. Muller, D. G. Schlom, P. E. Hopkins, A. Majumdar, R. Ramesh, and M. A. Zurbuchen. Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices. *Nature materials*, 13(2):168–72, 2014. p. xvii, 56, 112
- [191] V. Rawat, Y. K. Koh, D. G. Cahill, and T. D. Sands. Thermal conductiv-

- ity of (Zr,W)N/ScN metal/semiconductor multilayers and superlattices. *Journal of Applied Physics*, 105(2), 2009. p. [91](#), [112](#)
- [192] W Rawicz, K C Olbrich, T McIntosh, D Needham, and E Evans. Effect of chain length and unsaturation on elasticity of lipid bilayers. *Biophysical journal*, 79(1):328–339, 2000. p. [253](#)
- [193] A. M. Rutherford and D. M. Duffy. The effect of electron-ion interactions on radiation damage simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 496201, 2007. p. [210](#), [269](#)
- [194] Seunghwa Ryu, Christopher R Weinberger, Michael I Baskes, and Wei Cai. Improved modified embedded-atom method potentials for gold and silicon. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7):075008, 2009. p. [206](#)
- [195] I. Savić, D. Donadio, F. Gygi, and G. Galli. Dimensionality and heat transport in Si-Ge superlattices. *Applied Physics Letters*, 102(7), 2013. p. [107](#)
- [196] A. V. Savin, Y. A. Kosevich, and A. Cantarero. Semi-quantum molecular dynamics simulation of thermal properties and heat transport in low-dimensional nanostructures. *Arxiv*, pages 1–19, 2012. p. [251](#)
- [197] L. B. Scaffardi and J. O. Tocho. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles. *Nanotechnology*, 17(5):1309–1315, 2006. p. [128](#)
- [198] P. K. Schelling, S. R. Phillpot, and P. Keblinski. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*, 65(14):1–12, 2002. p. [45](#)
- [199] O. Schutt, P. Pavone, W. Windl, K. Karch, and D. Strauch. Ab initio lattice dynamics and charge fluctuations in alkaline-like earth oxides. *Phys. Rev. B*, 50(6):3746, 1994. p. [236](#)
- [200] A. Shakouri. Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):399–431, 2011. p. [54](#)
- [201] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, and G. C. Danielson. Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400K. *Physical Review*, 130(5):1743–1748, 1963. p. [43](#)
- [202] K. Shibahara, S. Nishino, and H. Matsunami. Antiphase-domain-free growth of cubic SiC on Si(100). *Applied Physics Letters*, 50(26):1888, 1987. p. [107](#)
- [203] Jh Shim, Bj Lee, and Yw Cho. Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: a molecular dynamics study. *Surface science*, 512(3):262–268, 2002. p. [207](#)
- [204] M. V. Simkin and G. D. Mahan. Minimum Thermal Conductivity of Superlattices. *Physical Review Letters*, 84(5):927–930, 1999. p. [xviii](#), [61](#), [62](#), [70](#), [90](#), [91](#)
- [205] A. Singer, I. A. Vartanyants, M. Kuhlmann, S. Duesterer, R. Treusch, and J. Feldhaus. Transverse-coherence properties of the free-electron-laser FLASH at DESY. *Physical Review Letters*, 101(25):2–5, 2008. p. [62](#)

- [206] G. A. Slack. Thermal Conductivity of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Crystals from 3 to 300 K. *Physical Review*, 126(2):427–441, 1962. p. [247](#)
- [207] A. K. Sood. Phonons in semiconductor superlattices. *Defence Science Journal*, 39(4):411–423, 1989. p. [88](#)
- [208] G. P. Srivastava. *The Physics of Phonons*. CRC Press, 1990. p. [24](#)
- [209] S. Stackhouse, L. Stixrude, and B. B. Karki. Thermal conductivity of periclase (MgO) from first principles. *Physical Review Letters*, 104(20):1–4, 2010. p. [247](#)
- [210] F. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 31(8), 1985. p. [279](#)
- [211] J. T. Su and W. A. III Goddard. The dynamics of highly excited electronic systems: applications of the electron force field. *The Journal of chemical physics*, 131(24):244501, 2009. p. [150](#), [151](#)
- [212] T. Ta and T. M. Porter. Thermosensitive liposomes for localized delivery and triggered release of chemotherapy. *Journal of Controlled Release*, 169(1-2):112–125, 2013. p. [256](#)
- [213] A. Taflove and S. C. Hagness. Computational electrodynamics the finite-difference time-domain method, 1995. p. [186](#)
- [214] K. Termentzidis, P. Chantrenne, J.-Y. Duquesne, and A. Saci. Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices and the puzzle of interfaces. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 22(47):475001, 2010. p. [91](#), [112](#)
- [215] J. Tersoff. New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon. *Physical Review Letters*, 56(6):2127–2131, 1986. p. [280](#)
- [216] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61(25):2879–2882, 1988. p. [280](#)
- [217] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12), 1988. p. [72](#), [280](#), [281](#)
- [218] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 39(8):5566–5568, 1989. p. [107](#)
- [219] J. Tersoff. Erratum: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 41(5):3248, 1990. p. [107](#)
- [220] J. Tervo, T. Setälä, and A. T. Friberg. Theory of partially coherent electromagnetic fields in the space-frequency domain. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, image science, and vision*, 21(11):2205–2215, 2004. p. [62](#)
- [221] P. L. Theofanis, A. Jaramillo-Botero, W. A. III Goddard, T. R. Mattsson, and A. P. Thompson. Electron dynamics of shocked polyethylene crystal. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(9):1–7, 2012. p. [151](#)

- [222] P. L. Theofanis, A. Jaramillo-Botero, W. A. III Goddard, and H. Xiao. Nonadiabatic study of dynamic electronic effects during brittle fracture of silicon. *Physical Review Letters*, 108(4):1–5, 2012. p. [xxii](#), [148](#), [151](#), [152](#), [171](#), [173](#), [174](#)
- [223] P. L. Theofanis, A. Jaramillo-Botero, W. A. III Goddard, and H. Xiao. Supplemental Information - Nonadiabatic study of dynamic electronic effects during brittle fracture of silicon. *Physical Review Letters*, 108(4):1–6, 2012. p. [xiii](#), [171](#), [172](#)
- [224] D. L. Thompson. *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry*. World Scientific, 1998. p. [142](#)
- [225] A. Y. Toukmaji and J. A. Board. Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer Physics Communications*, 95(2-3):73–92, 1996. p. [xxv](#), [277](#), [278](#)
- [226] M. Trigo, A. Bruchhausen, A. Fainstein, B. Jusserand, and V. Thierry-Mieg. Confinement of acoustical vibrations in a semiconductor planar phonon cavity. *Physical review letters*, 89(22):227402, 2002. p. [60](#)
- [227] T. M. Tritt. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):433–448, 2011. p. [xvi](#), [54](#)
- [228] R. Tubino. Lattice Dynamics and Spectroscopic Properties by a Valence Force Potential of Diamondlike Crystals: C, Si, Ge, and Sn. *The Journal of Chemical Physics*, 56(3):1022, 1972. p. [xxi](#), [164](#)
- [229] J. E. Turney, E. S. Landry, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Predicting phonon properties and thermal conductivity from anharmonic lattice dynamics calculations and molecular dynamics simulations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(6):1–12, 2009. p. [228](#)
- [230] J. E. Turney, A. J. H. McGaughey, and C. H. Amon. Assessing the applicability of quantum corrections to classical thermal conductivity predictions. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(22):1–7, 2009. p. [228](#), [244](#)
- [231] R. Venkatasubramanian. Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures. *Physical Review B*, 61(4):3091–3097, 2000. p. [91](#), [112](#)
- [232] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, 2001. p. [56](#)
- [233] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1), 1967. p. [26](#)
- [234] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macias, D. Barchiesi, and M. L. de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 71(8):085416, 2005. p. [xxii](#), [124](#), [126](#), [187](#), [188](#), [190](#), [195](#)

- [235] A. C. Victor. Heat Capacity of Diamond at High Temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 36(7):1903, 1962. p. [xxiii](#), [221](#)
- [236] S. Volz. *Microscale and Nanoscale Heat Transfer*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. p. [6](#)
- [237] S. Volz, J. B. Saulnier, G. Chen, and P. Beauchamp. Computation of thermal conductivity of Si/Ge superlattices by molecular dynamics techniques. *Microelectronics Journal*, 31(9):815–819, 2000. p. [90](#)
- [238] J. Wang, S. Deng, Z. Liu, and Z. Liu. The rare two-dimensional materials with Dirac cones. *National Science Review*, 2(1):22–39, 2015. p. [xx](#), [135](#)
- [239] J.-S. Wang. Quantum thermal transport from classical molecular dynamics. *Physical review letters*, 99(16):160601, 2007. p. [224](#)
- [240] J. S. Wang, X. Ni, and J. W. Jiang. Molecular dynamics with quantum heat baths: Application to nanoribbons and nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(22):1–9, 2009. p. [224](#)
- [241] Y. Wang, H. Huang, and X. Ruan. Decomposition of coherent and incoherent phonon conduction in superlattices and random multilayers. *Physical Review B*, 90(16):48–50, 2014. p. [97](#)
- [242] A. Ward and D. A. Broido. Intrinsic lattice thermal conductivity of Si/Ge and GaAs/AlAs superlattices. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(24):1–7, 2008. p. [228](#)
- [243] A. Ward and D. A. Broido. Intrinsic phonon relaxation times from first-principles studies of the thermal conductivities of Si and Ge. *Physical Review B*, 81(8):1–5, 2010. p. [228](#)
- [244] A. Ward, D. A. Broido, D. A. Stewart, and G. Deinzer. Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(12):1–8, 2009. p. [xxi](#), [xxiv](#), [164](#), [228](#), [229](#)
- [245] S. Wei and M. Y. Chou. Phonon dispersions of silicon and germanium from first-principles calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 50(4), 1994. p. [xvi](#), [xxi](#), [24](#), [157](#), [158](#)
- [246] E. Wolf. New theory of partial coherence in the space-frequency domain Part I: spectra and cross spectra of steady-state sources. *Journal of the Optical Society of America*, 72(3):343, 1982. p. [62](#)
- [247] E. Wolf. New theory of partial coherence in the space-frequency domain. Part II: Steady-state fields and higher-order correlations. *Journal of the Optical Society of America A*, 3(1):76, 1986. p. [62](#)
- [248] R. W. Wood. On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 18(1):269–275, 1902. p. [121](#)
- [249] S. Xiong, B. Latour, Y. Ni, S. Volz, and Y. Chalopin. Efficient phonon blocking in SiC antiphase superlattice nanowires. *Physical Review B*, 91(22):224307, 2015. p. [112](#)
- [250] Xiangfan Xu, Luiz F C Pereira, Yu Wang, Jing Wu, Kaiwen Zhang, Xiangming Zhao, Sukang Bae, Cong Tinh Bui, Rongguo Xie, John T L



- Thong, Byung Hee Hong, Kian Ping Loh, Davide Donadio, Baowen Li, and Barbaros Özyilmaz. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nature communications*, 5:3689, 2014. p. [xv](#), [7](#), [8](#)
- [251] Z. Yan, D. L. Nika, and A. A. Balandin. Review of Thermal Properties of Graphene and Few-Layer Graphene : Applications in Electronics. *arXiv*, pages 1–31, 2015. p. [71](#)
- [252] B. Yang and G. Chen. Partially coherent phonon heat conduction in superlattices. *Physical Review B*, 67(19):1–4, 2003. p. [91](#)
- [253] B. Yang, W. L. Liu, J. L. Liu, K. L. Wang, and G. Chen. Measurements of anisotropic thermoelectric properties in superlattices. *Applied Physics Letters*, 81(19):3588–3590, 2002. p. [89](#)
- [254] K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving {M}axwell’s equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3):302–307, 1966. p. [185](#)
- [255] M. T. Yin and Marvin L. Cohen. Ground-state properties of diamond. *Phys. Rev. B*, 24(10):6121–6124, 1981. p. [161](#)
- [256] T. Zhu and E. Ertekin. Phonon transport on two-dimensional graphene/boron nitride superlattices. *Physical Review B*, 90(19):1–9, 2014. p. [97](#), [112](#)
- [257] P. Zijlstra, P. M. R. Paulo, and M. Orrit. Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod. *Nature Nanotechnology*, 7(6):379–382, 2012. p. [136](#)
- [258] J M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*, volume 20. Clarendon Press, 1960. p. [13](#)





---

**Titre :** Contribution à l tude du transport d nergie dans la matière condensée : phonons, électrons et photons.

**Mots-clés :** transport, phonons, cohérence, plasmonique, thermostat quantique, Dynamique Moléculaire.

**Résumé :** Nous avons étudié durant cette thèse les transferts de chaleur mettant en jeu différents types de porteur d nergie - phonons, électrons et photons - dans des matériaux nanostructurés.   ces échelles, les lois régissant les phénomènes physiques sont différentes des lois macroscopiques. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux outils pour étudier ces nouveaux mécanismes. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés ondulatoires des phonons thermiques. Nous avons ainsi déve-

lopp  une théorie pour quantifier leur cohérence temporelle et spatiale. Dans une seconde partie, nous nous sommes tournés vers la thermo-plasmonique, c est-à dire vers le chauffage par absorption de lumière d un métal et la redistribution de l nergie au réseau cristallin par interactions électron-phonon. Dans une dernière partie, nous avons porté notre étude sur la possibilité d inclure les effets quantiques dans la Dynamique Moléculaire, ouvrant ainsi l acc s aux propriétés thermiques de nanomatériaux aux basses températures.

---

**Title:** Contribution to the study of energy transport in condensed matter: phonons, electrons and photons.

**Keywords:** transport, phonons, coherence, plasmonics, quantum thermal bath, Molecular Dynamics.

**Abstract:** Energy transport at the nanoscale involves different types of carriers - phonon, electron and photon. Their spatial confinement in nanostructured materials implies the invalidation of the macroscopic laws of heat transfer. Therefore, new mechanisms arise and lead to novel thermal properties. This manuscript is devoted to the study of phonon transport in nanomaterials as well as the dissipation processes involving photon-electron and electron-phonon interactions. It is divided in three independent parts. We have first investigated

the wave properties of thermal phonons. We have developed a theory to quantitatively assess the coherence of these carriers. Then, we have addressed the coupling between plasmonics and phonon transport in metallic materials. The objective is to quantify how the heat generated by the absorption of an electromagnetic energy will impact the surrounding medium. In the last part, we have included the Bose-Einstein quantum statistics in Molecular Dynamics simulations in order to compute thermal properties of nanomaterials at low temperatures.

---